ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

GELEITET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

ROBERT LUTHER

ACHTUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT DEM BILDNISSE VON THEODOR VON GROTTHUSS IN HELIOGRAVÜRE,
104 FIGUREN IM TEXT, SOWIE TITEL UND INHALT ZUM LVIII. BAND

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1907

Inhalt des achtundfünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 19. Februar 1907.

Seite

Erich Brunner, Die kathodische und anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen. (Mit 6 Figuren im Text.) 1

Bücherschau.

G. W. Berndt u. K. Boldt, Physikalisches Praktikum 128
E. Hering, Grundzüge der Lehre vom Lichtsinn. 1. Lief. 128
R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. Zweite, neubearbeitete Auflage 128
Alexander Smith, Introduction to General Inorganic Chemistry 127

Heft 2.

Ausgegeben am 19. Februar 1907.

J. Timmermans, Die kritische Lösungstemperatur von ternären Gemengen. (Mit 11 Figuren im Text.) 129
J. Plotnikow, Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff. (Mit 2 Figuren im Text.) 214
E. Jänecke, Über die chemischen Verbindungen von Kalium mit Quecksilber. (Mit 3 Figuren im Text.) 245
W. Biltz, Herrn H. C. Jones zur Antwort 250
Internationale Atomgewichte 1907. (Berichtigt.) 255

Bücherschau.

E. Cohen u. P. van Romburgh, Vorlesungen über anorganische Chemie 253
K. Dammann, Kurzes Repetitorium der organischen Chemie 254
W. Levin, Methodisches Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. I. Teil 254
Livingston R. Morgan, Physical Chemistry for Electrical Engineers 254

D. I. Mendelejew †. N. A. Menschutkin †. H. W. Bakhuis Roozeboom † 256

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 5. März 1907.

Guth. Ensrud, Die Atomenergie der Gase. (Mit 12 Figuren im Text.) . . 257
Wilhelm Biltz, Einige Versuche über ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmung 288
Oskar Weigel, Die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser. (Mit 1 Figur im Text.) 293
Theodore William Richards u. *Gustavus Edward Behr jr.,* Die elektromotorische Kraft von Eisen unter verschiedenen Bedingungen und der Einfluss von okkludiertem Wasserstoff. (Mit 6 Figuren im Text.) . . . 301
W. Plato, Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen II. Erstarrung von Salzgemischen und ihre thermischen Eigenschaften. (Mit 11 Figuren im Text.) 350
Wladimir Smirnoff, Verteilung von $SnCl_4$ zwischen Wasser und Xylol. (Mit 1 Figur im Text.) 373

Bücherschau.

Duisberg, C., Der chemische Unterricht an der Schule und der Hochschulunterricht für die Lehrer der Chemie 381
Laar, J. J. van, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential 384
Léauté, Encyclopédie scientifique des aide-mémoire 384
Moureu, Ch., Notions fondamentales de chimie organique. 2. éd. 384
Poincaré, H., Der Wert der Wissenschaft 383
Verhandlungen der internationalen Konferenz über elektrische Masseinheiten 382

Heft 4.

Ausgegeben am 15. März 1907.

N. V. Sidgwick u. *T. S. Moore,* Zur Dynamik der Tautomerie. I. Brillantgrün 385
K. Beck, in Gemeinschaft mit *K. Ebbinghaus,* Beiträge zur Bestimmung der innern Reibung. (Mit 2 Figuren im Text.) 409
Bohdan von Szyszkowski, Beitrag zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung. (Vorläufige Mitteilung.) 420
K. Beck, in Gemeinschaft mit *W. Treitschke* u. *K. Ebbinghaus,* Beiträge zur relativen innern Reibung. (Mit 9 Figuren im Text.) 425
Walter Block, Studien über die Methoden zur Bestimmung des innern Widerstandes stromliefernder galvanischer Elemente. (Mit 1 Figur im Text.) 442
G. Rümelin, Über die Verdünnungswärme konzentrierter Lösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) 449
J. O. Wakelin Barratt, Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Opsonin und der roten Blutzelle 467
J. Traube, Bemerkungen zu der Arbeit der Herren W. Travers und F. J. Usher: Über das Verhalten gewisser Stoffe bei ihren kritischen Temperaturen 475
P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. VI. Teil. Lösungswärmen. (Mit 1 Figur im Text.) 479

Bücherschau.

Dittrich, M., Chemisches Praktikum für Studierende der Naturwissenschaften 512

Henri Moissan † 512

Seite

Heft 5.

Ausgegeben am 28. März 1907.

Otto Schmidt, Beiträge zur Spektrochemie des Stickstoffes 513
Raphael Ed. Liesegang, Entstehung von Kristallen unter seltsamen Verhältnissen 541
Ernst Beckmann, Neue Versuche über die Molekulargrösse des Jods und die ebullioskopische Bestimmung relativ flüchtiger Stoffe. (Mit 8 Figuren im Text.) 543
Franz Skaupy, Die Elektrizitätsleitung in verdünnten Amalgamen 560
J. J. van Laar, Über den Dissociationsgrad gesättigter Lösungen eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln, und von Lösungen, welche im Teilungsgleichgewicht stehen 567
A. Hantzsch u. *Kenneth S. Caldwell*, Über abnorm grosse Ionenbeweglichkeiten. (Mit einer Figur im Text.) 575
Emil Bose, Resultate kalorimetrischer Studien. (Mit 13 Figuren im Text.) . 585
Joseph Edward Coates, Eine Untersuchung der leichtern Bestandteile der Luft 625
Friedr. Kohlrausch, Über den Temperaturgang des Leitvermögens einer Lösung 630

Bücherschau.

Abegg, R., Handbuch der anorganischen Chemie. Dritter Band, erste Abteilung 639
Abraham, H., et P. Langevin, Les quantités élémentaires d'électricité, ions, électrons, corpuscules 633
Barus, Carl, The nucleation of the uncontaminated atmosphere 636
Chwolson, O. D., Traité de physique, traduit par E. Davaux. Tome I, 1. et 2. fasc; tome II, 1. et 2. fasc. 632
Danneel, H., Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie. 11. Jahrg. 633
Dressel, L., Elementares Lehrbuch der Physik 632
Eder, J. M., Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1906 . . . 638
Fischer, V., Grundbegriffe und Grundgleichungen der mathematischen Physik 637
Fricke, H., Was ist Elektrizität? 640
Garbosso, A., Vorlesungen über theoretische Spektroskopie 638
Goppelsroeder, Fr., Anregung zum Studium der auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Kapillaranalyse 635
Ihering, A. v., Maschinenkunde für Chemiker 633
Jamin, J., Cours de physique. 3me supplément 636
Koppe-Husmanns Anfangsgründe der Physik. 21. Aufl. Bearb. v. K. Knops 635
Kunz, J., Über die Teilbarkeit der Materie 633
Linders, O., Zur Klarstellung der Begriffe Masse, Gewicht, Schwere und Kraft 637
Lorenz, R., Die Elektrolyse geschmolzener Salze. I.—III. Teil 638
Noske, F., A. Höfler und E. Grimsehl, Abhandlungen zur Didaktik und Philosophie der Naturwissenschaft, Heft 5 639
Pfaundler, L., Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 10. Auflage. I. Bd., 2. Abt. 632
Premier congrès international pour l'étude de la radiologie et de l'ionisation, tenu à Liége . . 637
Sedlaczek, E., Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren 636
Strunz, F., Über die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie 637
Thomsen, Julius, Systematisk gennemforte termokemiske undersogelser 634
Derselbe, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, übers. v. J. Traube . 634
Thomson, J. J., Elektrizitätsdurchgang in Gasen. Deutsch v. E. Marx 638
Weinschenk, E., Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops. 2. Aufl. 636

Marcellin Berthelot † 640

Druckfehlerberichtigung 640

Seite

Heft 6.

Ausgegeben am 9. April 1907.

Hans Jahn †, Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen 641
Ph. A. Guye u. *M. Gautier*, Über das Prinzip der optischen Superposition . 659
Wladimir Smirnoff, Über die Schichtenbildung in Lösungen unter dem Einfluss von Salzen. (Mit 4 Figuren im Text.) 667
Theodore William Richards u. *George Shannon Forbes*, Energieänderungen, die bei der Verdünnung von Zink- und Kadmiumamalgamen auftreten. (Mit 10 Figuren im Text.) 683
Rud. Tandler, Studie zur Verdampfung 753
E. Heyn, Erwiderung 760

Bücherschau.

Hollard, A., et L. Bertiaux, Analyse des métaux par electrolyse 762
Lipps, Th., Naturwissenschaft und Weltanschauung 762

An die Herren Mitarbeiter der

Zeitschrift für physikalische Chemie

geleitet von

Wilh. Ostwald u. J. H. van 't Hoff

Geschäftsführender Herausgeber

Robert Luther.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Buchstaben, Zahlen usw. sind hierbei mit Bleistift zu schreiben. Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefasst werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens, sowie die Jahreszahl erwünscht.

Da seit dem 1. Januar 1907 wiederum eine beträchtliche Erhöhung der Satz- und Druckpreise eingetreten, so ist die Verlagsbuchhandlung — um den bisherigen Bandpreis beizubehalten — genötigt, in der Herstellung des Satzes mit tunlichster Sparsamkeit zu verfahren und bittet daher die Herren Mitarbeiter, bei Abfassung der Manuskripte hierauf möglichst Rücksicht zu nehmen, insbesondere anstatt des teureren Tabellensatzes künftig soweit irgend möglich den verhältnismässig billigeren Ziffernsatz anzunehmen, von welchen beiden Satzarten umstehend Proben zum Vergleich abgedruckt sind. Aus dem gleichen Grunde werden die Herren Mitarbeiter gebeten, Manuskripte druckfertig einzusenden und nach Möglichkeit solche Korrekturen zu vermeiden, die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 6 M. pro Druckbogen.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grössern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Korrekturen, sowie Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an **Wilhelm Engelmann, Leipzig,** Mittelstr. 2 zu senden.

Die geschäftliche Redaktion führt **Prof. Dr. R. Luther, Leipzig,** Kaiser Wilhelmstr. 24[1].

Leipzig. **Wilhelm Engelmann.**

base ein starker Elektrolyt ist, während die Produkte, *o*-Benzbetain und Methylalkohol Nichtelektrolyte sind. Bei obigem Versuch fiel die Leitfähigkeit während einer Stunde um etwa 1/6.

m-Amidobenzoesäure, (Benzolring mit *COOH* und NH_2)

Wasserstoffionenkonzentration. Es wurde die Diazoessigestermethode bei verschiedenen Verdünnungen angewendet.

$v = 64.$

t	Ablesung	*x*	*A − x*	*c*
0	1·75	—	22·20	—
33	6·28	4·53	17·67	0·00301
44	7·60	5·85	16·35	0·00293
62	9·55	7·80	14·40	0·00303
91	12·10	10·35	11·85	0·00299
123	14·37	12·62	9·50	0·00300
132	15·13	13·38	8·82	0·00304
			Mittel	0·00300

$v = 64.$

t	Ablesung	*x*	*A − x*	*c*
0	1·60	—	22·40	—
35	6·70	5·10	17·30	0·00320
40	7·25	5·65	16·75	0·00315
50	8·50	6·90	15·50	0·00320
60	9·55	7·95	14·45	0·00317
80	11·37	9·77	12·63	0·00311
90	12·32	10·72	11·68	0·00314
190	13·18	11·58	10·82	0·00316
			Mittel	0·00316

$v = 256.$

t	Ablesung	*x*	*A − x*	*c*
0	2·70	—	22·40	—
30	6·08	3·38	19·02	0·00236
40	7·00	4·30	18·10	0·00231
50	8·00	5·30	17·10	0·00232
63	9·07	6·37	16·03	0·00231
84	10·78	8·08	14·32	0·00231
103	12·10	9·40	13·00	0·00230
			Mittel	0·00232

base ein starker Elektrolyt ist, während die Produkte, *o*-Benzbetain und Methylalkohol Nichtelektrolyte sind. Bei obigem Versuch fiel die Leitfähigkeit während einer Stunde um etwa $^1/_6$.

m-Amidobenzoesäure, (Ring mit $COOH$ und NH_2)

Wasserstoffionenkonzentration. Es wurde die Diazoessigestermethode bei verschiedenen Verdünnungen angewendet.

$v = 64$.

t	Ablesung	x	$A - x$	c
0	1·75	—	22·20	—
33	6·28	4·53	17·67	0·00301
44	7·60	5·85	16·35	0·00293
62	9·55	7·80	14·40	0·00303
91	12·10	10·35	11·85	0·00299
123	14·37	12·62	9·50	0·00300
132	15·13	13·38	8·82	0·00304
				Mittel = 0·00300

$v = 64$.

t	Ablesung	x	$A - x$	c
0	1·60	—	22·40	—
35	6·70	5·10	17·30	0·00320
40	7·25	5·65	16·75	0·00315
50	8·50	6·90	15·50	0·00320
60	9·55	7·95	14·45	0·00317
80	11·37	9·77	12·63	0·00311
90	12·32	10·72	11·68	0·00314
100	13·18	11·58	10·82	0·00316
				Mittel = 0·00316

$v = 256$.

t	Ablesung	x	$A - x$	c
0	2·70	—	22·40	—
30	6·08	3·38	19·02	0·00236
40	7·00	4·30	18·10	0·00231
50	8·00	5·30	17·10	0·00232
63	9·07	6·37	16·03	0·00231
84	10·78	8·08	14·32	0·00231
103	12·10	9·40	13·00	0·00230
				Mittel = 0·00232

$v = 256$.

t	Ablesung	x	$A - x$	c
0 . . .	2·70 . . .	— . . .	22·40 . . .	—
30 . . .	6·08 . . .	3·38 . . .	19·02 . . .	0·00236
40 . . .	7·00 . . .	4·30 . . .	18·10 . . .	0·00231
50 . . .	8·00 . . .	5·30 . . .	17·10 . . .	0 00232
63 . . .	9·07 . . .	6·37 . . .	16·03 . . .	0·00231
84 . . .	10·78 . . .	8·08 . . .	14·32 . . .	0·00231
103 . . .	12·10 . . .	9·40 . . .	13·00 . . .	0·00230
				Mittel = 0·00232

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Die kathodische und anodische Stromspannungskurve bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen.

Von

Erich Brunner.

Habilitationsschrift zur Erlangung der venia legendi für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Stuttgart.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Abkürzungen.

Kz = Konzentration. DK = Diffusionskoeffizient.
Rk = Reaktion mln = millinormal.
RG = Reaktionsgeschwindigkeit. StSpK = Stromspannungskurve
BE = Beobachtungselektrode. GE = Gegenelektrode.
HE = Hilfselektrode MA = Milliampère MV = Millivolt.

Zur Bezeichnung des Plurals wird n an die Abkürzung gehängt. In Zusammensetzungen ist das verbindende s zu ergänzen, z. B. Rk-fähig = reaktionsfähig.

Buchstaben-Bezeichnungen:

$A = 0{\cdot}00112\, D/\delta$, Proport.-Faktor der Stromdichten. $a = AF$.
α = Dissociationsgrad.
$\beta = \frac{{}^2/_3 j}{s - (1 - \alpha) j}$.
c, c', c^0 Kzn in der Lösung; c_0, c_0', c_0^0 Kzn an der Elektrode.
D = Diffusionskoeffizient in Tag / qcm. δ = Dicke der Diffusionsschicht.
ε = Polarisation (Spannung gegen Ruhepotential).
F = Oberfläche der BE. f, φ Funktionsbezeichnungen; $\varphi = \frac{w - w_0}{w_0}$.
I = Stromstärke in MA. I_1 = kathodischer Grenzstrom.
$i = I/I_1$, relativer Strom. j = Jod-Kz (an $J_2 + J_3'$), Einheit mln.
λ = Leitfähigkeit bezogen auf die normaler KCl-Lösung.
n = Reaktionsordnung oder Wertigkeit.
$p = \frac{d\varepsilon}{dI}$, „Polarisierbarkeit“ für stationären Zustand.
Q = Verhältnis der DKn oder vielmehr der Grössen D/δ von J' zu J_3'.
R = RG pro Flächeneinheit. r = Rührgeschwindigkeit (Umdrehungen pro Minute).
S = Menge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 geht.
s = meist die KJ-Kz. Σ = Stromdichte Amp./qcm.
T = absolute Temperatur. u, v = elektrolytische Beweglichkeiten.
w = scheinbarer Widerstand zwischen BE und HE. $w_0 = w$ für $p = 0$.
$w_1 = w/\lambda$. $w_{01} = w_0/\lambda$. $w' = w - w_0$.

Wiederholt zitierte Literatur.

I. Brunner, RG in heterogenen Systemen: Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).

II. Brunner, Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks: Diese Zeitschrift **51**, 95 (1905).

III. Brunner, Theorie der Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks: Diese Zeitschrift **51**, 494 (1905).

IV. Brunner, Beiträge zur Elektrochemie der Jodsauerstoffverbindungen: Diese Zeitschr. **56**, 321 (1906).

V. Haber und Russ, Elektrische Reduktion: Diese Zeitschr. **47**, 257 (1904).

VI. Karaoglanoff, Diffusionsvorgänge bei der Oxydation und Reduktion von Eisensalzen: Z. f. Elektroch. **12**, 5 (1906).

VII. Luther und Brislee, Verhalten „unangreifbarer" Anoden, insbesondere bei der Elektrolyse von Salzsäure: Diese Zeitschr. **45**, 216 (1903).

VIII. Merriam, Zur Theorie des Reststroms: Dissert. Göttingen 1906.

IX. Nernst und Merriam, Dasselbe: Diese Zeitschr. **53**, 235 (1905).

X. Sackur, Anodische Auflösung des Wasserstoffs und seine Passivität: Diese Zeitschr. **54**, 641 (1906).

XI. Sackur, Passivität und Katalyse. Vortrag der Bunsengesellsch. Dresden, Z. f. Elektroch. **12**, 637 (1906).

XII. Tafel, Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung: Diese Zeitschrift **50**, 641 (1905).

XIII. Weigert, Studien über die Wirkung der Depolarisatoren. I.: Z. f. Elektroch. **12**, 377 (1906).

Inhaltsübersicht.

Einleitung: Seite

1. Fragestellung 4
2. Elektrolytische Überführung und Diffusion bei elektrochem. Vorgängen 5
3. Bisherige Untersuchungen 9
4. Hauptgesichtspunkte für die Versuche 11

Versuchsanordnung 13

Die Einstellungsgeschwindigkeit 17

Der kathodische Grenzstrom . . . .

1. Seine Messung 18
2. Abhängigkeit des kathodischen Grenzstroms von äussern Bedingungen 20
3. Vergleich der Diffusionskoeffizienten von J_2 und J_3' 22
4. Der Grenzstrom an blankem und platiniertem Platin 22

Anodische Erscheinungen:

1. Die anodische Abscheidung festen Jods 25
2. Der anodische Grenzstrom und Vergleich der Diffusionskoeffizienten von J' und J_3' 25

Die Berechnung der Stromspannungskurven für reine Konzentrationspolarisation 29

Ein Versuch als Beispiel 32

Die Widerstandsverhältnisse zwischen den Elektroden. 33

Wie wirkt messbar langsame chemische Reaktionsgeschwindigkeit auf Stromspannungskurven?

Seite
1. Allgemeine Grundsätze 37
2. Versuch einer rechnerischen Behandlung 39
3. Anteil der Kz-Polarisation bei den Versuchen von Tafel über die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberkathoden 44
4. Rolle der Diffusion bei den Versuchen von Tafel und Naumann über Kaffeïnreduktion 47
5. Der Fall, wo ein chemischer Vorgang dem elektrischen vorangeht . 49
6. Elektrochemische Reaktionen zwischen mehrern Stoffen 51
7. Rolle des Wasserstoffs und Sauerstoffs bei elektrochemischen Reaktionen 52
8. Erfolgt die Reaktion $2J' + 2\oplus \rightleftarrows J_2$ auf einem Umweg? . . . 55

Wovon hängt der scheinbare Widerstand zwischen Hilfs- und Beobachtungselektrode ab?
1. Theoretische Ableitung einer Beziehung 57
2. Auswertung dieser Beziehung aus den Versuchen 60
3. Einfluss des Luftsauerstoffs 64
4. Versuche mit der Hilfs- vor der Beobachtungselektrode 71
5. Versuche in halbnormaler *KCl*-Lösung 73
6. Versuche mit einer sehr grossen Hilfselektrode vor der Beobachtungselektrode 74
7. Diskussion verschiedener Versuchsanordnungen 76

Die am platinierten Platin beobachteten Stromspannungskurven
1. Allgemeines 78
2. Lösungen mit grossem Überschuss des Jodkaliums über das Jod ($j/s < 1/14$) 80
3. Lösungen mit relativ höherm Jodgehalt ($j/s > 1/8$) 87
4. Die Gestalt der Stromspannungskurven 100
5. Einfluss der Rührgeschwindigkeit 105
6. Die bisher noch nicht mitgeteilten Versuche . . . . . , . . . 110
7. Übersicht über die beobachtete Beziehung zwischen w und p . . . 114

Ergänzung zu meiner Arbeit über die Auflösunggeschwindigkeit des Zinks 119

Zusammenfassung 124

Gleichungen und Tabellen.

Gleichung	1	1a	1b	2—3	4—5	6	7	8—12	13	14	15	16
Seite	4	29	30	5	6	7	21	26 u. 27	29	30	34	40

Gleichung	17	18	19	20—21	21a und b	21c	22	23
Seite	41	44	46	60	62	63	65	93

Tabelle	1—2	3	4	5	6	7	8	9	10	11—12	13	14	15
Seite	27	33	45	65	67	68	70	72	73	75	76	78	81

Tabelle	16	17	18	19—20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Seite	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	94	95	97

Tabelle	30	31—32	33	34	35—37	38	39—40	41	42—44	45	46
Seite	99	106	107	108	109	110	111	112	113	116	118

Einleitung.

1. Fragestellung.

Bei der kathodischen Reduktion wässeriger Jod-Jodkaliumlösungen wird von einer gewissen Spannung an im stationären Zustand die Kz des Jods an der Kathode verschwindend klein gegenüber der im Elektrolyten, und die Stromstärke wird bestimmt durch die Menge Jod, die in der Zeiteinheit zur Kathode diffundiert. Daher steigt die Stromstärke nicht weiter mit zunehmender Elektrodenspannung. Diesen Strom nenne ich den Grenzstrom[1]).

Den Anlass zu dieser Untersuchung gab folgende Frage: Ist die kathodische Reduktion von Jod zu Jodion und die anodische Oxydation des Jodions zu Jod bei jeder Spannung ein reiner Diffusionsvorgang? Herrscht an der Elektrode das der Spannung entsprechende Gleichgewicht zwischen J' und J_2? Oder umgekehrt ausgedrückt: Ist die Spannung stets ausschliesslich durch die Kzn des Jods und Jodions an der Elektrode bestimmt? Ist die Polarisation eine reine Kz-Polarisation[2])? Bezeichne ich als Polarisation ε den Unterschied der Potentialsprünge an der Beobachtungselektrode und an einer in dieselbe Lösung tauchenden stromlosen Hilfselektrode aus demselben Material[3]), so ist, wenn die Frage zu bejahen ist:

$$\varepsilon = 0{\cdot}992.10^{-4}\, T \log \frac{[J_2]_0 \cdot [J']^2}{[J_2] \cdot [J']_0^2}. \qquad (1)$$

Darin sind $[J']$ und $[J_2]$ die Kzn der bezeichneten Molekülarten in der Lösung, $[J']_0$ und $[J_2]_0$ dieselben an der Elektrode, wie sie durch Strom-

[1]) „Reststrom" sagt hier zu wenig, denn das sind auch die Ströme bei kleinerer Spannung, die hier mit dem Grenzstrom verglichen werden sollen; und dann sollen alle elektrochemischen Vorgänge in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen werden, auch solche, für deren stationären Zustand der Ausdruck „Reststrom" nicht recht passt.

[2]) Der Ausdruck rührt meines Wissens von Haber (V) her. (Wegen der römischen Ziffern bei den Zitaten siehe S. 2.)

[3]) Auf das Material kommt es in diesem speziellen Fall nicht an, wenn es nur unangreifbar ist. Auch sonst will ich nur in diesem Sinn von der „Polarisation" einer Elektrode reden (wenn sich ein Gas entwickelt, ist unter „derselben Lösung" die mit diesem Gas gesättigte Versuchslösung zu verstehen); gegen eine Normalelektrode spreche ich vom „Potential" und gebrauche „Spannung" in beiderlei Sinn. Tafel (XII) bezeichnet die gesamte Polarisation als „Überspannung"; ich verstehe darunter mit Nernst nur den Überschuss der Gesamtpolarisation über die Kz-Polarisation (vergl. auch unten); für Tafels Versuche, wo die Kz-Polarisation ganz zurücktritt, sind beide Definitionen der Überspannung praktisch gleichbedeutend.

stärke und Diffusionsbedingungen gegeben sind[1]). Die Formel lässt ε als „Polarisation" erkennen, da $\varepsilon = 0$ wird, wenn kein Strom fliesst, ferner enthält sie die von Luther auf der Karlsruher Tagung der Bunsengesellschaft vorgeschlagene[2]), leider nicht zur Diskussion gelangte Festsetzung, dass ε bei anodischer Polarisation positiv, bei kathodischer negativ gezählt wird. Entsprechend will ich die Ströme, bei denen die Beobachtungselektrode Anode ist, anodisch nennen und mit positivem Vorzeichen versehen, mit negativem dagegen kathodische Ströme, d. h. solche, bei denen die Beobachtungselektrode Kathode ist.

Die obige Frage ist keineswegs darum zu bejahen, weil sich ein Grenzstrom erzielen lässt. Die Unrichtigkeit eines solchen Schlusses folgt recht deutlich aus dem Beispiel der kathodischen Wasserstoffentwicklung, für die sich, wie ich (I, S. 90) gezeigt habe, am platinierten Platin ein Grenzstrom erreichen lässt.

Hier muss ich ein Rechnungsergebnis einschieben, das, wie es scheint, noch nicht allgemein bekannt ist, obgleich es bereits von Cottrell[3]) abgeleitet ist.

2. Elektrolytische Überführung und Diffusion bei elektrochemischen Vorgängen.

Wird an einer Elektrode ein Stoff mit dem DK D verbraucht, dessen Kz in der Lösung c, an der Elektrode im stationären Zustand c_0 ist, so diffundiert von ihm in der Sekunde zu jedem qcm der Elektrode die Menge $D/_\delta (c - c_0)$ bis auf einen Prop.-Faktor, wo δ die Dicke der ungerührten Schicht, der Diffusionsschicht ist. Da der DK statt in $\mathrm{qcm}/_{\mathrm{Sek.}}$ in $\mathrm{qcm}/_{\mathrm{Tag}}$ ausgedrückt werden soll, ist durch 86400 zu dividieren; und da die Kz Menge im Liter statt im ccm bedeuten soll, ist noch durch 1000 zu dividieren, und es wird obige Menge:

$$S = 1{\cdot}157 \,.\, 10^{-8} \, D/_\delta (c - c_0). \tag{2}$$

Wird ein elektrischer Strom ausschliesslich durch den betrachteten Stoff geliefert, wobei sich dieser elektrochemisch n-wertig betätigt, so ist die stationäre Stromdichte pro qcm Σ, abgesehen vom Vorzeichen, gleich 96500 S oder:

$$\Sigma = 0{\cdot}00112 \, n \, D/_\delta (c - c_0). \tag{3}$$

Ich werde stets bezeichnen:

---

[1]) Ihre Berechnung aus den Versuchsdaten siehe später.

[2]) Z. f. Elektroch. **11**, 780 (1905). Vergl. auch Luther und Inglis, Diese Zeitschr. **43**, 203 Fussnote [2]) (1903). Diese Zählung wird bereits von Haber und Goldschmidt, Z. f. Elektroch. **12**, 49 (1906) angewandt.

[3]) Diese Zeitschr. **42**, 385 (1902).

$$0{\cdot}00112\, D/\delta = A, \tag{4}$$

wodurch:
$$\Sigma = n\,.\,A\,(c - c_0) \tag{3a}$$

wird. Diese Gleichungen gelten natürlich auch, wenn Verarmung keine Rolle spielt, und wenn sich der Stoff an der Elektrode anstaut, $c_0 > c$ ist. Ist der Stoff ein Ion, so ist bei Überschuss des andern Ions der DK allein durch die Beweglichkeit des diffundierenden Ions gegeben, und zwar ist zu definieren:

als DK eines Kations $D_k = 0{\cdot}77\,.\,10^{-4}\,T\,.\,u/n_k$ [1]),

als DK eines Anions $D_a = 0{\cdot}77\,.\,10^{-4}\,T\,.\,v/n_a$.

Auf diese Gleichungen werde ich noch öfters zurückkommen.

Um Überführung zu berücksichtigen, will ich die früher[2]) angegebenen (übrigens nur für einwertige Ionen gültigen) Formeln für den Fall unvollständiger Dissociation ergänzen. Der undissociierte Anteil habe den DK D_u, c sei die Kz der Ionen in Äquivalenten (für beide gleich), s die Gesamt-Kz in Äquivalenten, S_k, bzw. S_a die Menge Kation + undiss. Anteil, bzw. Anion + undiss. Anteil in Äquivalenten, die im stationären Zustand zu jedem qcm der Elektrode geht, P das elektrische Potential in einer Einheit, auf die es hier nicht ankommt, x die Entfernung von der Oberfläche. Mit Rücksicht auf die zu wählenden Beispiele sei das Kation einwertig, das Anion n-wertig[3]). Dann ist in der ungerührten Schicht:

$$\left.\begin{aligned} S_k &= +D_k c\frac{dP}{dx} + 1{\cdot}157\,.\,10^{-8}\left(D_k\frac{dc}{dx} + D_u\frac{d(s-c)}{dx}\right)^{4)},\\ S_a &= -nD_a c\frac{dP}{dx} + 1{\cdot}157\,.\,10^{-8}\left(D_a\frac{dc}{dx} + D_u\frac{d(s-c)}{dx}\right). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Es werde nur das Kation durch Elektrolyse verbraucht; dann ist $S_a = 0$ und $\Sigma = 96500\, S_k$. Daraus folgt durch Elimination von $\frac{dP}{dx}$ mit Berücksichtigung von $\frac{D_k}{nD_a} = \frac{u}{v}$:

---

[1]) T absolute Temperatur, u und v die Beweglichkeiten in der jetzt üblichen Zählung (bei Kohlrausch und Holborn l_K und l_A); durch n ist zu dividieren, da die Beweglichkeit eines n-wertigen Ions als die Geschwindigkeit definiert ist, die es unter dem Potentialgefälle 1, also der Kraft n annimmt.

[2]) I, S. 84 Fussnote.

[3]) Für den umgekehrten Fall genügt eine einfache Vertauschung; sind beide Ionen mehrwertig, so sind die Dissociationsverhältnisse für rechnerische Behandlung zu wenig bekannt.

[4]) Die Vorzeichen sind dadurch umgekehrt, als man gewöhnlich schreibt, dass unter S die Menge verstanden ist, die sich nach der Elektrode, also nach kleinern x hin bewegt.

$$\Sigma = 0{\cdot}00112\left[\left(1+\frac{1}{n}\right)D_k\frac{dc}{dx}+\left(1+\frac{u}{v}\right)D_u\frac{d(s-c)}{dx}\right].$$

Integriert man über die ganze Diffusionsschicht δ, setzt in ihr den Dissociationsgrad[1]) konstant gleich α und nennt die Gesamt-Kz an der Elektrode s_0, so wird:

$$\Sigma = \frac{0{\cdot}00112}{\delta}\left[\left(1+\frac{1}{n}\right)\alpha D_k+\left(1+\frac{u}{v}\right)(1-\alpha)D_u\right](s-s_0). \quad (6)$$

Es ist also gerade so, als fände keine Überführung statt, und der Stoff diffundierte mit einem DK, der gleich dem Ausdruck in eckigen Klammern ist. Wird die Überführung durch Überschuss des Anions beseitigt, so ist der in Betracht kommende DK $\alpha D_k + (1-\alpha) D_u$. Die Überführung bewirkt demnach, dass bei Abwesenheit eines zweiten Elektrolyten ein grösserer, bei binären Elektrolyten etwa doppelt so grosser[2]) DK einzusetzen ist als bei Überschuss eines solchen. Oder: Mit Überführung erzeugt derselbe Strom eine rund halb so grosse Verarmung als ohne sie; der Grenzstrom ist mit Überführung rund doppelt so gross als ohne. Also sind beide Fälle hinsichtlich der Verarmungserscheinungen bequem zu vergleichen, und der von mir beobachtete Grenzstrom der Wasserstoffentwicklung beruht nicht, wie Tafel behauptet[3]), nur darauf, dass die Überführung ausgeschlossen war.

Da in der Literatur behauptet worden ist, zur Beseitigung der Überführung sei ein sehr grosser Überschuss eines andern Salzes nötig, will ich für den Fall dreier einwertiger Ionen und völliger Dissociation ableiten, dass, wie ich bereits I, S. 84 Fussnote) gesagt, schon ein mässiger Überschuss genügt. Ein Kation mit dem Dk D_k werde durch die Elektrolyse verbraucht, seine Kz in der Lösung sei c, die des Anions s, also die des andern Kations $s-c$. In der Entfernung x von der Elektrode seien die Kzn $\bar{c}$ und $\bar{s}$, und zwar bis $x=\delta$, wo sie c und s werden. Dann werden aus den Gleichungen 5 folgende drei:

$$\text{(a)} \qquad S_k = D_k\left(\bar{c}\frac{dP}{dx} + 1.157.10^{-8}\frac{d\bar{c}}{dx}\right)$$

$$\text{(b)} \qquad (\bar{s}-\bar{c})\frac{dP}{dx} + 1.157.10^{-8}\frac{d(\bar{s}-\bar{c})}{dx} = 0$$

$$\text{(c)} \qquad -\bar{s}\frac{dP}{dx} + 1.157.10^{-3}\frac{d\bar{s}}{dx}\Big) = 0.$$

---

[1]) Für ternäre Elektrolyte definiert als das Verhältnis der Kz des einwertigen Ions, hier des Kations, zu der, die bei völliger Dissociation bestände.

[2]) Genau doppelt so gross bei völliger Dissociation, oder wenn $u = v$ und der Dissociationsgrad in beiden Fällen gleich ist.

[3]) XII S. 651, Fussnote [1]). Der entscheidende Unterschied zwischen Tafels und meinen Versuchsbedingungen liegt vielmehr in dem wesentlich verschiedenen Verhältnis der Stromdichte zur Säure-Kz.

Durch Elimination von dP/dx und $d\bar{s}/dx$ erhält man, indem man $S_k/(1.157.10^{-8}D_k) = S'$ setzt,

$$\text{(d)} \qquad S' = \left(1 + \frac{\bar{c}}{2\bar{s} - \bar{c}}\right)\frac{d\bar{c}}{dx}.$$

Daraus folgt allerdings, wenn man $d\bar{c}/dx$ konstant und für die Kzn die in der Lösung setzt, ein „scheinbarer DK" $\left(1 + \frac{c}{2s - c}\right)D_k$, der erst bei grossem Überschuss von s über c gleich D_k wird. Rechnet man aber genau, so folgt aus Gleichung b und c: $(\bar{s} - \bar{c})\frac{d\bar{s}}{dx} + \bar{s}\frac{d(\bar{s} - \bar{c})}{dx} = 0$ und integriert:

$$\text{(e)} \qquad \bar{s}(\bar{s} - \bar{c}) = k = s(s - c).$$

Berechnet man hieraus $\bar{s}$, so geht Gleichung d über in $S' = \left(1 + \frac{\bar{c}}{\sqrt{\bar{c}^2 + 4k}}\right)\frac{d\bar{c}}{dx} = \frac{d\bar{c}}{dx} + {}^1/_2\frac{d(\bar{c}^2)/dx}{\sqrt{\bar{c}^2 + 4k}}$. Integriert man zwischen 0 und δ und beschränkt sich auf den Fall des Grenzstroms, bei dem $\bar{c}$ an der Elektrode Null ist, so ergibt sich $S' = c + \sqrt{c^2 + 4k} - \sqrt{4k}$. Setzt man aus Gleichung e $k = s(s - c)$ ein, so folgt $S' = 2s - 2\sqrt{s(s - c)}$, was man am zweckmässigsten in die Form bringt: $S' = \frac{2c}{1 + \sqrt{1 - c/s}}$. Setzt man für S' seinen Wert ein, so sieht man, dass der scheinbare DK $\frac{2D_k}{1 + \sqrt{1 - c/s}}$ ist, und wenn ich sein Verhältnis zu D_k q nenne, so wird

$$\text{(f)} \qquad q = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - c/s}}.$$

In Bestätigung des frühern wird bei Abwesenheit des zweiten Elektrolyten ($s = c$) $q = 2$, bei Überschuss desselben $q = 1$; die dazwischenliegenden Werte gibt folgende Übersicht:

s/c	=	1	1·5	2	4	6	10	20	∞
q	=	2	1·27	1·17	1·07	1·045	1·025	1·012	1
$\frac{2}{1 + (1 - c/s)}$	=	2	1·50	1·33	1·14	1·09	1·05	1·025	1

Zum Vergleich sind auch die oben genannten aus ungenauer Rechnung folgenden Werte von q angegeben, die am deutlichsten in der Form $\frac{2}{1 + (1 - c/s)}$ mit $q = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - c/s}}$ zu vergleichen sind. Man sieht, dass nach der richtigern Rechnung schon ein halb so grosser Überschuss genügt, um q bis auf einen bestimmten Bruchteil der Eins zu nähern, also die Überführung praktisch aufzuheben, als nach der ungenauen Rechnung.

Während sich also am platinierten Platin ein Grenzstrom für Wasserstoffentwicklung erzielen lässt, wird er doch viel langsamer mit zunehmender Spannung erreicht, als sich berechnet, wenn nur Kz-Polarisation herrschte. Das zeigt eine von mir aufgenommene StSpK bei Salzüberschuss, die weit unter der „theoretischen" bleibt (Spannung

Abszisse, Strom Ordinate) und die Beobachtungen von Tafel[1]). Er findet am platinierten Platin bei der Stromdichte 0·1 A/qcm in 2-norm. H_2SO_4 eine „Überspannung“ von 71 MV, und diese kann nicht nur auf Kz-Änderung der Säure beruhen, denn unter gleichen Umständen beträgt am Quecksilber, wie ich berechnet habe (siehe unten), die Kz-Polarisation höchstens 7 MV. Kurz: in diesem Fall ist zwar die Stromstärke bei hinreichender Spannung, aber nicht die Stromstärke bei kleinerer, bestimmter Spannung allein durch eine Diffusionserscheinung bestimmt.

3. Bisherige Untersuchungen.

Die bisherigen Arbeiten über die Elektrolyse der Jodide[2]) lassen keine sichern Schlüsse in der hier gestellten Frage zu, denn das Augenmerk ist nicht auf die Bildung von Jod, sondern von Hypojodit und Jodat gerichtet, die Diffusionsbedingungen und der Grad der Verarmung sind nicht untersucht, Potentialbestimmungen sind nur zur rohen Orientierung gemacht, z. B. um die verschiedenen Phasen der Elektrolyse zu charakterisieren, und schliesslich steht der technische Gesichtspunkt der Stromausbeute im Vordergrund. Das alles gilt auch sonst von den meisten bisherigen Arbeiten über bestimmte elektrolytische Prozesse; auf diesem Wege werden zwar neben der Erforschung der technisch günstigsten Bedingungen auch wesentliche Aufschlüsse über das Wesen und den Mechanismus dieser Vorgänge gewonnen (namentlich in den grundlegenden Untersuchungen von Foerster und seiner Schule), und doch scheint mir für die nächste Zukunft für die rein wissenschaftliche Forschung (und durch sie auch für die technische Vervollkommnung der Prozesse) mehr von der Beobachtung von StSpKn[3]) zu erwarten zu sein, wobei namentlich der Einfluss von Diffusion und chemischer RG zu trennen ist. Die ersten Versuche dieser Trennung sind meines Wissens in den Arbeiten von Luther und Brislee (VII) und von Haber und Russ (V) gemacht. Kürzlich hat daraufhin Karaoglanoff[4]) die Reduktion und Oxydation von Eisensalzen untersucht, und zwar nach einem andern Verfahren, nämlich Beobachtung des zeitlichen Potential-

---

[1]) XII, platiniertes *Pt* S. 707.

[2]) Mir sind folgende bekannt geworden: N. Lewin, Dissert. Berlin 1898. — Foerster und Gyr, Z. f. Elektroch. **9**, 215 (1903) (und Gyr, Dissert. Zürich 1902). — Foerster und E. Müller, Z. f. Elektroch. **8**, 533—535 (1902), in der S. 515 beginnenden Arbeit über Chloridelektrolyse.

[3]) Nicht nur bis zum beginnenden Stromanstieg (sogen. Zersetzungskurven).

[4]) VI. Andere hierher gehörige Arbeiten werde ich noch zitieren.

verlaufs bei konstanter Stromstärke in ruhender Flüssigkeit; er findet, dass in der Hauptsache Diffusion massgebend, wahrscheinlich aber auch Einfluss chemischer RG vorhanden ist.

Grössere Beachtung als in den übrigen Halogenuntersuchungen wird den Potentialverhältnissen in der Arbeit von Boericke[1]) über das Anodenpotential bei der Elektrolyse von Bromkaliumlösungen geschenkt. Aber sie werden theoretisch dadurch kompliziert, dass die Lösungen anfangs (wie es technisch allein in Betracht kommt) nur *KBr* und noch kein Brom oder Hypobromit enthalten. Immerhin beweist das verschiedene Verhalten von blankem und platiniertem Platin, dass wenigstens am blanken noch andere als Kz-Polarisation herrscht. Ob am platinierten Platin nur solche besteht, dafür fehlen einige Daten: auch aus den Kurven auf Seite 88 lassen sich nicht oder nur mit Schwierigkeit sichere Schlüsse darüber ziehen.

Dass bei der kathodischen Reduktion nicht nur von Jod, sondern auch von Brom und Chlor an Platin wenigstens annähernd der berechnete Grenzstrom gefunden wird, haben Nernst und Merriam gezeigt[2]). Ich habe für die Untersuchung der StSpKn an blanken und platinierten Platinelektroden das Jod gewählt, weil sich damit angenehmer arbeitet als mit den andern Halogenen, weil hier die Wahrscheinlichkeit am grössten war, nur Kz-Polarisation zu finden, und weil ich Sicherheit dafür haben wollte, dass sich wirklich nur ein Vorgang in beiden Richtungen abspielt.

Für diesen Vorgang bringen Haber und Russ in ihrer Arbeit über die elektrische Reduktion[3]) kathodische und anodische StSpKn in alkoholisch-schwefelsauren Jod-Jodwasserstofflösungen, aber nicht bis zur völligen Verarmung einer der beiden Komponenten. Quantitativen

---

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 71—88 (1905).

[2]) VIII und IX. Auffällig ist, dass für Jod der mit dem DK 0·6 (18°) berechnete Grenzstrom gefunden wird, während der DK richtiger (siehe unten) zu 0·9 bei 20° geschätzt werden muss. Benutzt man aber den Versuch mit Jod (VIII S. 22) zur Eichung, so ergibt sich, indem man den DK für Jod 0·9, für Chlor mit Euler 1·4 setzt, folgendes für Chlor:

$i_0 \cdot 10^4$ beob.	= 2·53	4·2	19·7
$i_0 \cdot 10^4$ ber.	= 3·25	4·5	20·1

also weit bessere Übereinstimmung als nach der Berechnung von Merriam auf Grund der Eichung mit $AgNO_3$. Ich vermute daher aus doppeltem Grund, dass bei den Silberversuchen, vielleicht infolge schwammiger Abscheidung, ein zu starker Strom gefunden wurde, bzw. δ kleiner war. Überhaupt ist ein Vorgang ohne Erneuerung der Oberfläche zur Eichung geeigneter.

[3]) V, insbesondere S. 324.

Aufschluss können diese Versuche auch deshalb nicht geben, weil schon die Potentialverhältnisse ohne Strom sehr kompliziert sind.

Da sich das Ruhepotential in solchen Lösungen sicher der J_2- und J'-Kz entsprechend einstellt (sonst könnte bei Stromdurchgang auch nicht annähernd nur Kz-Polarisation herrschen), so weiss ich keine andere Erklärung dafür als die Gegenwart des Alkohols. Dieser kann einerseits reversible Verbindungen additiver Art mit J_2 und HJ bilden[1]), anderseits irreversibel als Reduktionsmittel wirken[2]). Eine solche Reaktion mit dem Jod kann sehr gut durch katalytische Wirkung der Elektrode so beschleunigt sein, dass die Kz des Jods an ihr auch ohne Strom kleiner als in der Lösung ist[3]). Diese Annahme scheint mir sogar nötig, um die von Haber und Russ gemachte Beobachtung (S. 302) zu erklären, dass das Potential einer Lösung, die J_2, HJ, Chinon und Hydrochinon im chemischen Gleichgewicht enthält, sich zwar in der Lösung wiederfindet, die Chinon und Hydrochinon in diesen selben Kzn enthält, aber in der damit im Gleichgewicht befindlichen J_2-HJ-Lösung um 0·01 Volt unedler erscheint. Wasserstoff verschiebt nach den Verfassern (S. 309) das Potential einer solchen Lösung sogar um mehr als 0·1 Volt, führt also nach meiner Annahme fast völlige Verarmung des Jods am Platin herbei, und es entspricht der kleinern RG, die man für den Alkohol am Platin verglichen mit Wasserstoff annehmen wird, dass die Verschiebung in der alkoholischen Lösung viel kleiner ist. Chinon wird mit Alkohol noch langsamer oder gar nicht reagieren; daher zeigt die Chinon-Hydrochinonlösung das richtige Potential; nur für die gemischte Lösung habe ich keine ganz einwandsfreie Erklärung. — Meine Auffassung liesse sich übrigens anscheinend ohne grosse Schwierigkeit experimentell prüfen.

Nach alledem erbringt die Arbeit von Haber und Russ noch nicht den sichern Beweis, dass die Jod-Jodionelektrode nur Kz-Polarisation zeigt.

4. Hauptgesichtspunkte für die Versuche.

a. Die Kzn sollten sich während des Versuches möglichst wenig ändern. Damit das nicht durch die Elektrolyse geschähe, enthielten die Lösungen stets sowohl Jod als Jodkalium (nur so war auch das Ruhepotential genau definiert), und hing der BE eine grössere gegenüber (die ich die „Gegenelektrode", GE, nennen will), damit sie den Umsatz an der BE genau rückgängig machen könnte, und keine Gasentwicklung oder Abscheidung festen Jods an ihr aufträte[4]). Ferner

---

[1]) Lachmann [Referat Z. f. Elektroch. 9, 190 (1903)] vermutet, dass alle braunen Jodlösungen das Jod als Verbindung mit dem Lösungsmittel enthalten.

[2]) Ob dabei auch Substitution stattfindet, ist hier gleichgültig.

[3]) Entsprechend wäre die Bemerkung der Verff., dass einige Elektroden durch eigene Auflösung inkonstant wurden, so zu deuten, dass dadurch die Kz des J_2 an ihnen verkleinert war. — Auch manche Beobachtungen anderer über Potential-Beeinflussungen könnte man entsprechend deuten, wie es z. B. bei Luther und Inglis, Diese Zeitschr. 43, 207 (1902), geschieht.

[4]) Damit wurde zugleich verhindert, dass sich der einmal eingeschaltete Strom durch starke Potentialänderung an der Gegenelektrode nachträglich änderte.

konnte die Kz des Jods durch Verdampfung abnehmen, was durch den nicht luftdichten Verschluss nicht ganz verhindert wurde; doch genügte eine Titration vor und eine nach dem Versuch, nötigenfalls noch einige dazwischen, um die Jod-Kz für jeden Augenblick genau genug zu interpolieren. Eine Zunahme des Jodgehalts durch Oxydation des J' an der Luft wurde auch bei Lösungen mit grossem Überschuss von KJ nicht beobachtet[1]).

b. Um Jodatbildung sicher zu vermeiden, das in der Vorratslösung des KJ gebildete Jodat zu zerstören und damit, falls HJO das erste Oxydationsprodukt wäre, dieses möglichst rasch wieder verschwände, waren alle Lösungen schwach (meist 1—10-mln) mit Salzsäure angesäuert.

c. Es wurde eine Rührvorrichtung benutzt, um eine definierte Diffusionsschicht zu haben und die Einstellung der stationären Potentiale zu beschleunigen.

d. Da es bei der Potentialmessung darauf ankam, die Spannung gegenüber dem stromlosen Zustand in derselben Lösung zu kennen, lag es näher, das Potential gegen eine in dieselbe Lösung tauchende stromlose Hilfselektrode (HE) zu messen als mit Hilfe der immerhin umständlichern Heberverbindung mit einer konstanten Elektrode. Auch lässt sich die oft nur wenige MV betragende Polarisation genauer direkt messen als als Differenz zweier Beobachtungen.

e. Um den Spannungsabfall in der Lösung zwischen BE und HE möglichst klein zu machen[2]), um gleichzeitig die elektrische Überführung der Ionen J' und J_3' auszuschalten, wurde stets in normaler Chlorkaliumlösung gearbeitet. Chlorionen sind auch bei den höchsten hier in Betracht kommenden anodischen Polarisationen indifferent. Durch den Zusatz wird gleichzeitig das Diffusionspotential zwischen der an der Elektrode veränderten Lösung und der Aussenlösung beseitigt und die Berechnung der StSpKn vereinfacht, da wegen des Überschusses des Kations die Dissociationsgrade von KJ und KJ_3 an der Elektrode denen in der Lösung gleichgesetzt werden können.

f. Da es bei dieser Untersuchung nicht auf die absoluten Werte der Stromstärken, sondern auf ihren Vergleich miteinander, insbesondere mit dem kathodischen Grenzstrom ankommt[3]), waren Vorrichtungen

[1]) Da Verdampfung des Jods bei diesen Lösungen nicht in Betracht kam, ist also auch nicht zu befürchten, dass die J'-Kz während des Versuchs abnahm.

[2]) Dass er trotzdem wider Erwarten gross blieb, darüber siehe später.

[3]) Nach der Theorie, die sich bestätigt hat, hängt die Polarisation nicht stärker als der absoluten Temperatur prop. von der Temperatur und sonst bei einer be-

überflüssig, die absoluten Stromstärken genau reproduzierbar zu machen, wenn nur die sie beeinflussenden Faktoren während eines Versuches konstant blieben. Ich verzichtete daher auf einen Thermostaten, eine Vorrichtung zur Regulierung der Rührgeschwindigkeit und auf genau fixierte Stellung der einzelnen Teile zueinander.

Versuchsanordnung[1]).

Ein 13 cm hohes, $7^1/_2$ cm weites Becherglas, nicht ganz zur Hälfte mit der Versuchslösung gefüllt, stand zur Verringerung der Temperaturschwankungen in einem weitern niedrigern, mit Wasser gefüllten und mit einigen Korkstücken ausgekleideten Glas. Darunter konnte ein Flämmchen gestellt werden; Kühlung war zur Einhaltung der Versuchstemperatur von 20° selten nötig. Der übergreifende Holzdeckel hatte Bohrungen für den Rührer, das Thermometer, die Elektroden und zur Entnahme von Proben mit Pipetten. Der Rührer war ein in der Figurenachse des Becherglases rotierender Wittscher Rührer mit einer Kugel von $3^1/_2$ cm Durchmesser, von einem Heissluftmotor getrieben. Dieser zeigte, mit Alkohol geheizt, nur langsame Änderungen der Geschwindigkeit, die hier viel weniger stören als kleine, aber schnelle Änderungen, wie sie bei Heizung mit Gas durch dessen Druckschwankungen vorkommen. Die Rührgeschwindigkeit liess sich bequem zwischen 100 und 300 Umdrehungen in der Minute variieren, meist lag sie um 280.

Die Elektroden waren in dünne, mit Quecksilber gefüllte Glasröhren eingeschmolzen, die in den Bohrungen des Deckels ihren Halt hatten. Als Beobachtungselektroden dienten Platinbleche, deren Rückseite und Rand erst mit Asphaltlack, später nach dem Muster nach Carrier[2]) mit einer Mischung von Guttapercha und Paraffin überzogen waren; die Masse wurde durch das Jod allmählich braun, schliesslich fast schwarz, haftete aber auch dann noch gut. Durch dieses Verfahren wurde es allerdings unmöglich gemacht, die Elektroden jederzeit mit

---

stimmten Lösung nur vom Verhältnis der Stromstärke zum kathodischen Grenzstrom ab.

[1]) Genau die gleiche Anordnung benutzte ich zu meiner Arbeit: „Beiträge zur Elektrochemie der Jodsauerstoffverbindungen" (IV). Der Apparat, mit dem ich die Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks (II) machte, und dessen nähere Beschreibung in einer spätern Arbeit ich damals ankündigte, unterschied sich nur in einigen unwesentlichen Einzelheiten der elektrischen Anordnung von dem hier beschriebenen.

[2]) Z. f. Elektroch. **10**, 567 (1904). Noch mehr als das dort angegebene Verhältnis Guttapercha zu Paraffin = 2 : 1 bewährte sich für meinen Zweck das umgekehrte Verhältnis.

konzentrierter HNO_3 oder KOH zu reinigen, und in der Tat scheint am blanken Platin ungenügende Leitfähigkeit der Oberfläche Störungen verursacht zu haben. Bisweilen prüfte ich, ob sich die BE als Kathode in verdünnter H_2SO_4 gleichmässig mit Bläschen bedeckte; beim Platinieren diente auch die Gleichmässigkeit des Überzugs zur Kontrolle. Verbessern liess sich die Reinheit der Oberfläche durch kurzes Tauchen in Alkohol und schnelles Abspülen mit Wasser (damit sich nicht auch von der Isoliermasse etwas auflöste).

Die freibleibende Fläche der BEn betrug 0·33 bis 1·6 qcm. Sie hingen wenig tiefer als die seitlichen Löcher des Rührers ziemlich nahe der Gefässwand, dem Rührer zugekehrt, doch ein wenig der Strömungsrichtung entgegengedreht. Die GE war ein Platinblech von 14 qcm auf jeder Seite und hing gegenüber der BE auf der andern Seite des Rührers. Die HE war ein mehrmals senkrecht hin- und hergewundener blanker Platindraht, etwa 1 mm neben dem der Strömungsrichtung zugekehrten Rand der BE in deren Ebene.

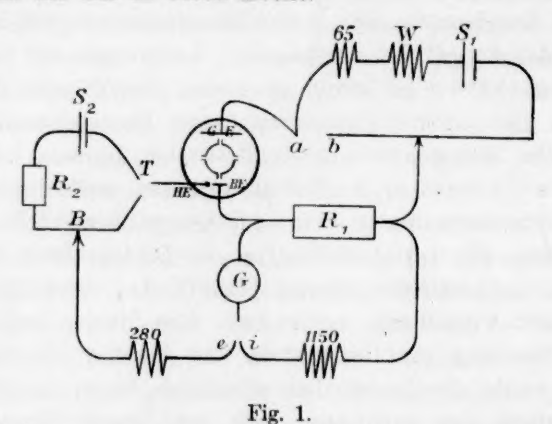


Fig. 1.

Das Schema der Schaltung zeigt Fig. 1. Ihre Besonderheit ist die, dass dasselbe Instrument G, ein Dosengalvanometer von Keiser und Schmidt, das nach jeder Seite etwa 2.10^{-5} Ampère umfasst, sowohl zur Strommessung wie als Nullinstrument bei der Spannungsmessung dient. Natürlich können so Strom und Spannung nicht gleichzeitig abgelesen werden, aber das war auch nicht nötig, da nur stationäre Zustände beobachtet wurden, und der Strom bei der meist benutzten „Vorschaltmethode" (siehe unten) in sehr kurzer Zeit konstant wurde.

Zur Stromzuführung genügte stets ein Akkumulator S_1. Von ihm ging der Strom durch einen nicht gezeichneten Umschalter mit vier

Quecksilbernäpfen, der zur Einschaltung überhaupt und zur Wahl der Stromrichtung diente, dann entweder durch den Vorschaltwiderstandskasten *W*, die GE, die BE, den Messwiderstandskasten R_1 und zurück zu S_1 („Vorschaltmethode"). Oder es wurde *a* mit dem Ende *b* eines ausgespannten Brückendrahts verbunden, nachdem in *W* alle Stöpsel gesteckt waren; der Strom war dann durch den Brückendraht und den Schiebewiderstand 65[1]) geschlossen, und der Strom durch die Zelle und R_1 wurde vom Brückendraht abgezweigt („Abzweigmethode")[2]).

Zur Strommessung wird das Dosengalvanometer *G* mit *i* verbunden, so dass ein Zweigstrom von R_1 durch *G* und den Spulenwiderstand 1150 geht. Es war gut, dass das Galvanometer mit diesem grossen Widerstand noch empfindlich genug war[3]), denn ohne ihn war es übermässig gedämpft. Es war nur in 20 Teilstriche zu etwa 2 mm nach jeder Seite geteilt, daher wurde um möglichst genauer Ablesung willen der Strom meist gerade auf einen Teilstrich reguliert[4]). Der Nebenschlusswiderstand in R_1 wurde so gewählt, dass der Ausschlag mindestens 0·4 der halben Skala betrug.

Zur Spannungsmessung wird *G* durch eine Wippe mit sechs Quecksilbernäpfen von *i* getrennt und mit *e* verbunden und gleichzeitig *i* mit R_1 durch 100 Ohm verbunden (nicht gezeichnet), damit der vorher durch die 95 Ohm des Galvanometers gegangene Zweigstrom nicht aufhört, wodurch wegen Zunahme des Gesamtwiderstandes der Strom durch die Zelle wenn auch nur minimal abnehmen würde, und er soll doch zur Spannungsmessung so gross sein, wie vorher abgelesen. Wird nun der Taster *T* niedergedrückt, so fliesst der kompensierende Strom vom Akkumulator S_2 durch einen nicht gezeichneten Umschalter, durch den Widerstandskasten R_2[5]) und die Walzenbrücke *B* von 16·5 Ohm, von der der Nullstrom abgezweigt wird. Dieser geht von *B* über *T* durch die HE, die BE, an R_1 vorbei durchs Galvanometer, durch

---

[1]) Die Zahlen, durch die Widerstände bezeichnet sind, geben die Ohm an.

[2]) Betrachtungen über die beiden Methoden finden sich bei Westhaver, Diese Zeitschr. 51, 75 (1905).

[3]) Nur zur Messung der schwächsten Hypojoditrestströme in der vorhin genannten Arbeit (IV) musste teils der Widerstand 1150, teils der Nebenschluss R_1 weggelassen werden. Dort schadete die Dämpfung nichts, da der Strom dauernd eingeschaltet war und in dieser Phase der Reaktion relativ nicht mehr sehr schnell abnahm.

[4]) Beim Grenzstrom selbst ist das natürlich nicht möglich, aber die mit ihm zu vergleichenden Stromstärken können frei gewählt werden.

[5]) R_2 war der 100—1000 Ohm enthaltende Teil desselben Widerstandskastens, von dem R_1 der 0·1—100 Ohm enthaltende Teil war.

den Schiebewiderstand 280 (und eventuell durch den 1000—10000 Ohm enthaltenden Teil von R_1—R_2) und zur Brücke zurück.

Der störende Spannungsabfall in dem vom Hauptstrom durchflossenen Draht BE—R_1 wurde als zu vernachlässigen ermittelt. Der Widerstand der Brücke wurde zwischen T und verschiedenen Abzweigstellen gemessen und gefunden, dass z. B. zwischen den Ablesungen 0·7 und 1·5 (ganze Brücke als 10 gerechnet) 0·015 zu addieren ist. Entsprechend wurde bei Berechnung der Volt korrigiert. Ohne den Vorschaltwiderstand R_2, der je nach der zu messenden Spannung 100, 400 oder 1000 betrug, wären alle Spannungen, die meist unter 0·1 Volt lagen, zu nahe dem Ende der Brücke und daher zu ungenau abgelesen worden. Die E. K. von S_2 konnte durch eine wenige Griffe erfordernde Umschaltung bestimmt werden[1]. Das Galvanometer wurde am Anfang nach verschiedenen Methoden mit Hilfe der hier genannten Apparate und eines Normalelements geeicht, dabei gleichzeitig die Widerstände geprüft. — Bei der beschriebenen Anordnung sind störende Widerstände von Drähten, Klemmschrauben und Umschaltern nicht sicher vermieden, aber in jedem Stromkreis, wo es darauf ankommt, befinden sich hinreichend grosse Widerstände, gegen die diese Störungen zu vernachlässigen sind.

Die Lösungen wurden aus Vorratslösungen von *KCl, HCl, KJ* und $KJ + J_2$ zusammengesetzt, oder, wenn es besonders auf die Genauigkeit ankam, das *KJ* fest abgewogen. Während die endgültige Feststellung der Jod-Kz durch Titration erfolgte, liess sich die *KJ*-Kz bei dem Überschuss an *KCl* nur umständlich nachträglich feststellen, es wurde daher einfach die Kz als vorhanden angenommen, die aus der Herstellung der Lösung folgte. Wo das ausnahmsweise nicht genügend stimmte, etwa weil die Lösung oder die Vorratslösung (vgl. Seite 12 unter b.) nicht frisch genug war und sich an der Luft oxydiert hatte, zeigte sich das scharf dadurch an, dass die Spannungen zu stark anodischen Strömen nicht mit der Berechnung stimmten (vgl. Seite 32).

Die Platinierung geschah nach Lummer und Kurlbaum mit geringem Bleizusatz. Sie fiel eine Zeitlang immer grau aus[2], vielleicht wegen Verunreinigung der immer wieder benutzten Platinierungsflüssig-

---

[1]) Dabei waren in R_2 100 Ohm (soviel wie bei den meisten Spannungsmessungen, wodurch etwaige Widerstände in der Zuführung zu S_2 unschädlich werden), und von der Brücke wurde das Galvanometer mit 10000 Ohm davor abgezweigt. Aus der Brückenstellung, bei der G einen bestimmten Ausschlag gab, folgte die E. K., mit Berücksichtigung des Stromanteils durch G berechnet.

[2]) So auch in der Arbeit IV, vergl. dort S. 329.

keit. Auch so zersetzte sie vor der Berührung mit einer Jodlösung H_2O_2-Lösung stürmisch. Deshalb und weil vergleichbare Versuche mit schwarzer und grauer Platinierung übereinstimmend ausfielen, wurden die Versuche mit grauer Platinierung weitergeführt, nur für die letzte Versuchsreihe wurde mit frischer Platinlösung wieder schwarz platiniert.

Oft hatte sich in den Versuchslösungen etwas Platin gelöst, das zeigte sich dadurch, dass beim Titrieren auf Jod nach Verschwinden der Blaufärbung ein rötlicher Ton übrig blieb, der auch ohne Stärkezusatz auftrat und durch einige weitere Tropfen der (meist $^1/_{200}$-norm.) Thiosulfatlösung wieder verschwand. Aber ein Einfluss dieser Verunreinigung auf die StSpK ist nach Seite 69 sehr unwahrscheinlich; sie war wohl zu gering, um, falls das *Pt*-Salz überhaupt kathodisch reduziert wurde, die Ströme merklich zu erhöhen.

Die Einstellungsgeschwindigkeit[1]).

Bei Benutzung der Vorschaltmethode hatte sich gewöhnlich schon nach zehn Sekunden eine konstante Spannung eingestellt. Je verdünnter die Lösung entweder an Jod oder an Jodkalium war, desto länger dauerte es[2]). Wenig verlängert war die Einstellungsdauer beim Übergang von und zu stark anodischen Strömen (dabei wurde selten starke Verarmung an J' erreicht), beträchtlich verlängert aber beim Übergang zu Strömen, die dem kathodischen Grenzstrom nahekamen, und namentlich diesem selbst[3]), wo sie oft eine Minute und mehr betrug. Wurde darauf ein stärkerer anodischer Strom ($i > 1$) eingeschaltet, so stellte sich das neue Potential verhältnismässig schnell, sonst ziemlich langsam ein.

Auch diese Verlängerungen der Einstellungsdauer stiegen mit der Verdünnung der Lösung. Da die Kz-Änderungen des J_2 und J' an der Elektrode sich durch Ströme, die der Kz dieser Stoffe proportional sind (um solche handelt sichs ja), immer gleich schnell vollziehen müssen, so folgt, dass erst ein anderer Elektrodenvorgang stattfindet, der aber ganz zum Stillstand zu kommen und auf die stationäre StSpK ohne Einfluss zu sein scheint. Da eine solche „Beladung" eine von den Kzn wenig

---

[1]) Die angegebenen Zeiten sind nicht systematisch beobachtet, sie sollen nur eine ungefähre Vorstellung von der Einstellungsgeschwindigkeit geben.

[2]) Beim Versuch C 4 (Seite 78) mit einer Jodkz von nur 0·1 mln bis zu 10 Min., nicht ganz so lange bei den Versuchen zur Ermittlung des anodischen Grenzstroms (S. 27).

[3]) Bei der Abzweigmethode war es der Grenzstrom selbst, der sich langsamer als andere Ströme einstellte.

abhängige Elektrizitätsmenge verbrauchen wird, so dauert ihre Herstellung und Beseitigung umso länger, je verdünnter die Lösung, und je schwächer daher die angewandten Ströme sind.

Um Wasserstoffbeladung kann sichs nicht handeln, denn z. B. in einer an KJ 0·1-norm., an J_3' und $H^{\cdot}$ je mln Lösung ist das Ruhepotential etwa 0·65 Volt anodischer als das des Wasserstoffs bei derselben $H^{\cdot}$-Kz, daher entspricht einer kathodischen Polarisation von 0·15 Volt erst ein H_2-Druck von höchstens 10^{-17} Atmosphären, bei dem Platin sicher noch keine irgend merkliche Menge, auch nicht in atomarer Form, aufnimmt. Nicht besser stehts mit der Möglichkeit einer Sauerstoffbeladung bei den vorkommenden anodischen Polarisationen. Eher könnte ein (schwerlösliches, nicht schlecht leitendes) Platinjodid oder Sauerstoffreduktion (Seite 64) eine Rolle spielen. Übrigens erfolgte die Einstellung schneller am blanken als am platinierten Platin.

Der kathodische Grenzstrom [1]).

1. Seine Messung.

Zu jedem beobachteten Strom musste, um die Spannung berechnen und mit der beobachteten vergleichen zu können, der unter denselben Bedingungen auftretende Grenzstrom bekannt sein. Da dieser nicht ganz konstant zu halten war, musste er während der Aufnahme einer StSpK wiederholt beobachtet werden. Dazu wäre das einfachste gewesen, nach der Abzweigmethode eine Spannung anzulegen, die zur Erreichung des Grenzstroms ausreichte. Aber dann zuckte die stromanzeigende Galvanometernadel hin und her, etwa wie das Seil zuckt, an dem in dem bekannten Kampfspiel von beiden Seiten gezogen wird. Oft blieb die Nadel auch eine Weile ruhig. Die Schwankungen betrugen bis über 5 % zu beiden Seiten des Mittelwertes. Das lag offenbar an Schwankungen der Diffusionsbedingungen, indem der Rührer die Flüssigkeit nicht gleichmässig rotieren liess, sondern ihr Stösse versetzte, die sich auch durch ähnliche Schwankungen des Flüssigkeitsstandes im Rohr des Wittschen Rührers anzeigten. Bei einem zu einigen (nicht wiedergegebenen) Hilfsversuchen benutzten Rührer aus einem zur Schraube gebogenen Glasstab waren die Zuckungen noch ärger. Noch ein anderer Umstand kommt in Betracht. Bei meinen Versuchen über den Grenzstrom der Hypojoditreduktion [2]) blieben die

[1]) Ich setze ihn als positive Grösse I_1 in Rechnung, so dass der „relative" Strom $i = {}^{I}/I_1$ im Vorzeichen mit I übereinstimmt, also für kathodische Ströme negativ ist. Über den etwaigen Anteil von Sauerstoffreduktion siehe unten.

[2]) IV, S. 338; vergl. besonders S. 342, Fussnote [2]).

Zuckungen aus, wenn die Elektrode frisch platiniert war, traten aber auf, wenn sie vorher mit einer sauren Jodlösung in Berührung gewesen war. Nun wird bekanntlich Platinschwamm durch Jod „vergiftet", wie ich wiederholt am Ausbleiben einer stürmischen Gasentwicklung beim Tauchen in H_2O_2-Lösung bestätigt fand, während Hypojodit die Wirksamkeit nicht aufhob. Die weit grössere Polarisationskapazität des wirksamen Platinschwamms setzt offenbar den Stromschwankungen grossen Widerstand entgegen, indem, bevor sich der Strom ändern kann, erst ein Stoff im Schwamm aufgespeichert oder verbraucht wird[1]). Da bei den Versuchen mit Jodlösungen der Schwamm stets vergiftet war, so waren dort die Schwankungen nicht durch Platinieren zu vermeiden. Zu ihrer Milderung das Galvanometer durch Weglassung der 1150 Ohm zu dämpfen, hätte den Nachteil zu langsamer Einstellung aller Ströme gehabt. Es wurde vielmehr die Vorschaltmethode gewählt, in einigen Fällen mit zwei Akkumulatoren und entsprechend grösserm Widerstand. Dadurch waren die Zuckungen sehr gemildert, liessen bei einer Minute langem Beobachten der Nadel den Mittelwert auf 1% genau erkennen[2]). Dafür zuckte die Nadel bei der Spannungsmessung in ähnlicher Weise stark hin und her, aber das schadet ja bei der Bestimmung des Grenzstroms nichts: es wurde die Brücke auf etwa 0·15 Volt eingestellt und der Vorschaltwiderstand W so lange reguliert, bis bei etwa eine halbe Minute dauerndem Niederdrücken des Tasters T die Nadel um den Nullpunkt herum, doch mehr nach der Seite grösserer Polarisierung hin, schwankte, dann wurde auf Stromablesung geschaltet und bisweilen die Spannung nochmal kontrolliert. Der Vorgang ist dann der: bei einer plötzlichen Verbesserung der Diffusionsbedingungen, die die Kz des Jods an der Elektrode erhöht, wird die Elektrode depolarisiert, aber schon eine kleine Stromsteigerung gleicht diesen Potentialgewinn durch Erhöhung des Spannungsabfalls im Vorschaltwiderstand aus. Der Strom ist dann auf kurze Zeit kleiner als der momentane Grenzstrom; umgekehrt fällt er bei plötzlicher Verschlechterung der Diffusionsbedingungen nicht gleich so stark wie der Grenzstrom, sondern nur in dem Masse, als die Zunahme der Polarisation, die ja zunächst hinter der der jeweiligen Stromstärke entsprechenden zurückbleibt, über die Abnahme des Spannungsabfalls im Vorschaltwiderstand überwiegt. Bevor aber die stationäre Polarisation erreicht[3]) und damit der Strom auf den ver-

[1]) Vgl. den vorangehenden Abschnitt über die Einstellungsgeschwindigkeit.

[2]) Wo es mir auf grosse Genauigkeit ankam, las ich 1—2 Minuten lang alle fünf Sekunden ab und nahm das Mittel.

[3]) Das Potential der Wasserstoffentwicklung wird natürlich erst recht nicht

kleinerten Wert des Grenzstromes gefallen ist, haben sich die Diffusionsbedingungen wieder verbessert.

Ging ich unter den Grenzstrom herab, so hörten die Zuckungen bei der Vorschaltmethode sofort, bei der Abzweigmethode erst etwa unter der Hälfte des Grenzstroms auf (bei stärkern anodischen Strömen traten sie manchmal wieder etwas auf), die Spannungsschwankungen bei der Vorschaltmethode waren nur etwas unter I_1 noch bemerkbar. Das erklärt sich leicht aus der viel grössern Polarisationskapazität bei diesen Strömen, die ihren Sitz nicht, wie bei der Betrachtung vorhin, in der Elektrode selbst, sondern in der genügend hohen Jod-Kz an ihr hat. Diese wirkt wie ein Polster, das die Stösse auffängt. Ist durch die Vorschaltmethode für konstanten absoluten Strom gesorgt, so folgt die Spannung nicht sofort einer Änderung des „relativen" Stroms[1]), die aus veränderten Diffusionsbedingungen folgt, sondern entspricht dauernd dem zeitlichen Mittelwert des relativen Stroms. Erst wenn das Polster durch kathodische Polarisation beseitigt ist, wird die Polarisierbarkeit, d. h. hier die Geschwindigkeit, mit der sich das Potential bei gegebener Änderung des relativen Stroms ändert, so gross, dass Zuckungen auftreten.

Diese Zuckungen sind also ein neues Kriterium für völlige Verarmung des Jods, denn ein Grenzstrom kann, worauf ich nachher eingehen werde, auch in einem Fall vorkommen, wo ein chemischer Vorgang die Stromstärke bestimmt. Dann sind solche Zuckungen natürlich ausgeschlossen.

2. Abhängigkeit des kathodischen Grenzstroms von äussern Bedingungen.

Auf die Grösse des Grenzstroms und seine Abhängigkeit von den äussern Bedingungen kommt es für meine eigentliche Untersuchung ja nicht an. Ich fand sowohl für blankes als platiniertes Platin einen Temperaturkoeffzienten[2]) von etwa 2% (also Steigen aufs 1·22fache bei

erreicht, wenn nicht die Verschlechterung der Diffusionsbedingungen sehr gross ist, z. B. der Rührer still steht. — Die Unsymmetrie zwischen den Wirkungen von Verkleinerung und Vergrösserung des Grenzstroms kommt dadurch zustande, dass eine dauernde Steigerung des Stroms über den Grenzstrom von viel grösserer Potentialänderung — eben bis zum Wasserstoffpotential — begleitet ist als ein Sinken unter ihn.

[1]) So nenne ich das Verhältnis der Stromstärke zum kathodischen Grenzstrom.

[2]) Ich halte den Temperaturkoeffizienten nicht, wie es in der Literatur bisweilen heisst, für das beste Kriterium, ob eine heterogene RG durch Diffusion oder chemische Rk bestimmt ist, denn es gibt chemische Rkn mit auffallend kleinem

10° Temperatursteigerung), und dass der Grenzstrom der Quadratwurzel aus der Rührgeschwindigkeit proportional war[1]). Vom Flüssigkeitsvolumen fand ich einmal folgende Abhängigkeit:

Volumen	=	250	200	150	125 ccm
$\frac{\text{Grenzstrom}}{\text{Jod-Kz}}$	=	0·288	0·304	0·323	0·289

Gewöhnlich war das Volumen zwischen 250 und 200 ccm. Dieser Einfluss kommt jedenfalls daher, dass die Flüssigkeit um so stärker vom Rührer mitgenommen wurde, je niedriger sie stand, bei zu kleinem Volumen wieder weniger, weil dann der Rührer nicht tief genug eintauchte[2]). Ferner fand ich folgende Abhängigkeit des Grenzstroms von der Stellung der BE: war sie der Strömungsrichtung ein wenig zugekehrt, so war der Strom etwa 10% stärker, als wenn sie ihr ein wenig abgekehrt war, dagegen war es fast gleichgültig, um welchen Winkel sie gedreht war, fast die ganze Änderung beim Drehen geschah in der Nähe der der Gefässwand parallelen Stellung. Daher wurde die Elektrode ausser bei den ersten Versuchen nach Augenmass um etwa 15° aus dieser Stellung heraus der Strömungsrichtung entgegengedreht, wie schon S. 14 erwähnt wurde.

Gleichung 3a lautet, wenn ich unter I die Stromstärke, unter F die Elektrodenfläche verstehe: $I = -nFA(c-c_0)$, und auf unsern Grenzstrom I_1 (in MA und positiv gerechnet) angewandt, $I_1 = 2FAj$, wo j die Kz des Jods, als J_2 gerechnet, in Millimolen ist. $FA = I_1/2j$ nenne ich a, so dass:

$$I_1 = 2aj = 0{\cdot}00224 \frac{FD}{\delta} j \qquad (7)$$

wird. a_r und A_r sind die auf 20° und die Rührgeschwindigkeit 280 in der Minute umgerechneten Werte von a und A. Ich fand an zwei Elek-

---

Temperaturkoeffizienten, und die Temperatur kann mechanische Einflüsse ändern und dadurch den Temperaturkoeffizienten einer Diffusionsgeschwindigkeit stark erhöhen (z. B. in „mikroheterogenen" Systemen; vergl. Bredig, Z. f. Elektroch. 12, 581. 1906). Die besten Kriterien scheinen mir der Einfluss der Rührgeschwindigkeit und der Vergleich mit Rkn zu sein, deren Diffusionscharakter unzweifelhaft ist. Beides ist in letzter Zeit ausgiebig angewandt worden.

[1]) In der Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks (II) gab ich für denselben Apparat die Potenz 0·6 an, die auch Nernst und Merriam (IX) fanden. Da aber diesmal mehr Beobachtungen vorliegen, ist für meinen Apparat die Potenz 0·5 als richtiger zu betrachten.

[2]) Da ich diese Abhängigkeit anfangs nicht beachtete, auch das Volumen nicht immer notierte, ergab die Bestimmung des Einflusses von Temperatur und Rührgeschwindigkeit ziemliche Unregelmässigkeiten, ist aber genau genug zur Korrektion des Grenzstroms auf 20° und mittlere Rührgeschwindigkeit.

troden von erst 1·6, später 1·45 qcm im Mittel $2\,A_r = \mathbf{0{\cdot}72}$, bei einer von 0·35 qcm $2\,A_r = \mathbf{0{\cdot}81}$. Aus ersterm Wert folgt nach Gleichung 7 $D/\delta = 320$. Nach der elektrolytischen Beweglichkeit von J' und dem Verhältnis der DKn von J' und J_3' 1·68 (siehe S. 28) ist $D = 0{\cdot}9$[1]), also berechnet sich $\delta = 0{\cdot}028$ mm, während sich unter den Normalbedingungen meiner frühern Versuche über dieselbe Rk mit demselben DK 0·025 mm berechnet[2]).

3. Vergleich der Diffusionskoeffizienten von J_2 und J_3'.

Bei den bisherigen Beobachtungen des Grenzstroms der Jodreduktion war das Jod fast nur als J_3' vorhanden. Ich mass auch in einer fast mit Jod gesättigten normalen *KCl*-Lösung, die 1·6 mln an J_2, 5 mln an *HCl* und nur 0·1 mln an *KJ*[3]) war, den Grenzstrom und titrierte sofort eine Probe, löste dann so viel festes *KJ* auf, dass die Lösung 40 mln daran wurde, also das Jod fast nur als J_3' vorhanden war, mass wieder I_1 und titrierte. Es ergab sich:

	ohne *KJ*	mit *KJ*
Verbrauch an Thiosulfatlösung	6·39	6·41
Ausschlag des Galvanometers	8·43	8·50[4])

Daraus folgt freilich nur mit grober Annäherung, dass J_2 und J_3' gleich schnell diffundieren, denn erstens enthält eine an Cl' normale Lösung 2·3 mal so viel von dem Ion J_2Cl' als von J_2 (siehe unten), zweitens ist auf der der Kathode zugekehrten Seite der Diffusionsschicht auch ohne *KJ*-Zusatz Jodion im Überschuss. Aber was ich brauche, folgt aus dem Versuch: dass bei der Berechnung der StSpKn in den von mir benutzten an *KCl* norm. Lösungen der DK des nicht an J' gebundenen Jods dem von J_3' unbedenklich gleichgesetzt werden kann.

4. Der Grenzstrom an blankem und platiniertem Platin.

Der vorhin angegebene Wert $2\,A_r = 0{\cdot}72$ ist das Mittel aus den Versuchen mit blankem und platiniertem Platin. Einzeln fand ich:

---

[1]) Dabei ist allerdings die Unvollständigkeit der Ionisation des KJ_3 vernachlässigt. Derselbe DK für Jod folgt auch aus dem Vergleich meiner Beobachtungen über kathodische Jodreduktion und Auflösung von Magnesia in Essigsäure (I, S. 99, Tabelle 28: nämlich $0{\cdot}95\,\frac{1{\cdot}95}{2{\cdot}05} = 0{\cdot}90$).

[2]) Siehe die in voriger Fussnote genannte Tabelle.

[3]) Dieser geringe Zusatz geschah, um ein definiertes Potential der HE zu haben.

[4]) Auf das um 10 ccm grössere Volumen vor Entnahme der Probe nach voriger Seite korrigiert, wird diese zweite Zahl 8·41, also noch genauer der ersten gleich.

blank **0·71**; platiniert **0·73**. Der Unterschied liegt weit innerhalb der Schwankungen von etwa 30%, wie sie an jeder der Elektroden wohl hauptsächlich die Nichtberücksichtigung des Volumens, die Ungenauigkeit der Oberflächenmessung, die nicht ganz fixierte Stellung des Rührers und der Elektroden und die mehrmals nötige Vertauschung des Versuchsgefässes mit einem nicht genau gleichen mit sich bringen[1]). — Eine andere BE von 0·33 qcm wurde erst blank benutzt, dann ohne sonstige Veränderung platiniert. $2a_r$, stets bei demselben Volumen, war im Mittel: blank **0·306**; platiniert **0·310**. An einer Elektrode von mittlerer Grösse (0·53 qcm) fand ich im blanken Zustand $2a_r =$ 0·395, und als sie platiniert wurde, $2a_r = 0{\cdot}463$. Aber beim Platinieren blieben blanke Flecken, also Stellen, die wegen Verunreinigung nicht leiteten, und das Steigen von a beim Platinieren ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass der Platinschwamm auf die vorher noch grössern nichtleitenden Stellen übergewachsen war.

Dass Platinierung die Diffusionsbedingungen in der anhaftenden Schicht nicht verbessert, war zu erwarten, nachdem Bruner und Tolloczko[2]) und ich[3]) bei der Auflösung fester Körper gefunden, dass es nur auf die „quadratischen Dimensionen“ der Oberfläche oder, besser gesagt, die „Fläche der normalen Projektion“[4]), oder auch kurz die „Normalprojektion“, nicht auf feinere Unebenheiten ankommt. Kürzlich fand auch Merriam[5]), dass es für den Grenzstrom mit J_2, Br_2, Cl_2 und $KMnO_4$ gleichgültig war, ob die Elektrode (Spitze) blank oder platiniert war, und ähnliches fand Karaoglanoff für die Oxydation und Reduktion von Eisensalzen[6]). Daraus folgt, dass nicht nur mit Jod „vergifteter“, sondern auch wirksamer Platinschwamm ohne Einfluss auf die Diffusion im Elektrolyten ist, und das ist zu erwarten, da es sich hier, wenn

[1]) Wie bereits gesagt, beeinträchtigen diese Schwankungen die Genauigkeit der StSpK-Messungen nicht.

[2]) Zuerst Diese Zeitschr. **35**, 283 (1900).

[3]) I, S. 65 oben. Neuerdings hat Bredig (Z. f. Elektroch. **12**, 583 l. 1906) gefunden, dass auch für die Geschwindigkeit der H_2O_2-Katalyse die Rauhigkeit des Platinmohrüberzuges gleichgültig ist.

[4]) Karaoglanoff, VI. S. 15 r.

[5]) IX. S. 15.

[6]) VI. Sowohl die Konstante $i\sqrt{\vartheta}$ wird unter gleichen Umständen an blankem und platiniertem *Pt* annähernd gleich gefunden als auch der Strom i_{lim} (S. 16, Tabelle 19), bei dem „auch nach sehr langer Zeit keine Gasentwicklung erfolgt“ (S. 9 l. oben, wo „keine“ infolge Druckfehlers fehlt). Dieser Strom ist aber nicht nur durch Konvektion bedingt, sondern durch sie nur verstärkt, indem sie die stationäre Diffusionsschicht verkleinert.

überhaupt ein Unterschied der Oberflächengrösse vorliegt, um noch viel feinere Unterschiede als zwischen blankem und überhaupt platiniertem Platin handelt. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit wird natürlich um so kleiner, je mehr die Dimensionen der Unebenheiten gegenüber δ verschwinden, also auch je weniger gerührt wird.

Aus der Gleichheit des Grenzstroms am blanken und platinierten *Pt* lässt sich folgender sichere Schluss ziehen: Der von Foerster und Müller[1]) beobachtete Unterschied von etwa 65 Millivolt zwischen den Polarisationen, die in alkalischer *KJ*-Lösung derselbe Strom an blankem und platiniertem *Pt* hervorruft, kann nicht, wie die Verff. annehmen, auf verschiedener Verarmung des Jodions an der Anode beruhen. Beträgt z. B. bei irgend einem Strom die J'-Kz an der platinierten Anode 50% derjenigen in der Lösung, so beträgt sie an der blanken Anode sicher mehr als 45%. Selbst wenn der Unterschied so gross (einem Unterschied der Grenzströme von 10% entsprechend) wäre, machte das, die Rk-Gleichung $J' + 2OH' + 2(+) = JO' + H_2O$ vorausgesetzt, nur 1·3 MV Unterschied aus, also selbst durch das Hinzukommen verschiedener Verarmung an OH' und Anreicherung an JO' sicher nicht entfernt die beobachteten 65 MV[2]). Nur bei schon weitgehender Verarmung kann der Unterschied der Kz-Polarisation allein grösser werden; nun ist aber bei den Versuchen von Foerster und Müller der Polarisationsunterschied nach der Tabelle auf Seite 534 unabhängig von der im Verhältnis 1 : 5 variierten Stromdichte; führte aber, nur einen Elektrodenvorgang vorausgesetzt, der stärkste der Ströme zu starker Verarmung, so können das die schwächern nicht auch tun. Also ist entweder die Verarmung an J' nicht weitgehend, oder wahrscheinlicher finden, was durch die beobachtete Abscheidung festen Jods[3]) nahegelegt wird, mehrere Vorgänge statt, nämlich ausser der Oxydation von J' auch solche des Jods. Dann ist die Sache aber so kompliziert, dass eine Erklärung des Potentialunterschiedes durch verschiedene Verarmung nichts recht Definiertes hat, und er ist wahrscheinlicher dadurch zu erklären, dass nicht nur Kz-Polarisation herrscht. Durch diese Betrachtung bleibt übrigens unberührt, was Foerster und Müller mit den Jodidversuchen beweisen wollten, nämlich dass der weit grössere Unterschied der Polarisierbarkeit blanken und platinierten Platins in Chloridlösungen nicht auf verschiedener Verarmung beruhen kann.

---

[1]) Z. f. Elektroch. 8, 533 (1902).

[2]) Man könnte einwenden, die Sache ändere sich völlig, sobald elektrolytische Überführung mitspielt. Von dieser zeigte ich Seite 7, dass sie an einer ebenen Elektrode nur den scheinbaren Dk vergrössert. Nun beweist die Gleichheit der Grenzströme, dass die Diffusion auch an platiniertem *Pt* fast ganz ausserhalb des Schwammes stattfindet, dass die Kz-Änderung, von der Lösung aus gesehen, schon in der die höchsten Punkte der Oberfläche verbindenden Ebene so gut wie vollzogen ist. Das muss auch für die Überführung gelten, denn die Stromlinien werden sich bei Annäherung an die Oberfläche in die erhöhten Stellen zusammendrängen, und in die Vertiefungen hinein wird Stromdichte und Kz-Gefälle nur noch äusserst klein sein.

[3]) Hinter dem Jodüberzug kann allerdings leichter eine weitgehende und an beiden Elektrodenarten verschiedene Verarmung auftreten, aber auch dann bewirken nicht die beiden Elektroden als solche verschiedene Verarmung.

Anodische Erscheinungen.

1. Die anodische Abscheidung festen Jods.

Nach der anodischen Seite ist die StSpK fast bei allen von mir benutzten Lösungen nicht durch weitgehende Verarmung von Jodionen, sondern durch Abscheidung festen Jods begrenzt. Diese gibt sich dadurch zu erkennen, dass kürzere oder längere Zeit nach Einschaltung des Stroms (Vorschaltmethode) die Spannung stark zu steigen anfängt. Dann war auch stets ein brauner Überzug auf der BE zu sehen, der bei Andauer des Stroms sehr ungleichmässig wurde und nach Stromunterbrechung unter der Wirkung des Rührens schnell verschwand. Der Strom, bei dem durch gleichzeitige Kz-Zunahme des Jods und Kz-Abnahme der Jodionen Sättigung mit Jod eintreten muss, lässt sich berechnen, konnte aber meist ohne Spannungsanstieg überschritten, also Übersättigung herbeigeführt werden, am stärksten (bis über die doppelte Stromstärke) bei den an *KJ* sehr verdünnten (5 mln) Lösungen.

2. Der anodische Grenzstrom[1]) und Vergleich der Diffusionskoeffizienten von J′ und J_3'.

Den Strom anodisch ohne Störung bis zu völliger Verarmung des Jodions zu steigern, war nur bei an *KJ* und J_2 so verdünnten Lösungen möglich, dass bei völliger Verarmung an J' die Jod-Kz an der Anode noch nicht über die Löslichkeit im reinen Lösungsmittel (hier in reiner norm. *KCl*-Lösung) gestiegen ist. Aus der Stärke dieses Stromes lässt sich das Verhältnis des DK von J' zu dem von J_2 und J_3' berechnen, welches Verhältnis ich zur Berechnung der StSpKn brauche und Q nennen will. Ferner seien die Kzn von[2]):

J'	$J_2 + J_2Cl'$	J_3'	Gesamt-*KJ*	Gesamt-Jod
c'	c^0	c	$s = c + c'$	$j = c + c^0$

Einheit ist stets die millinormale (mln) Kz. Durch den Index $_0$ seien die Kzn an der Elektrode bezeichnet, also c_0', c_0^0, c_0, s_0, j_0. Der DK von J_2 und J_3' sei D, der von J' D'. Eigentlich sind es gemischte DKn aus denen der Ionen und undissociierten Salze, aber sie dürfen

---

[1]) In der Arbeit IV nannte ich ihn den „ersten" anodischen Grenzstrom im Gegensatz zum „zweiten", der hier nicht vorkommt.

[2]) Unter den Ionen-Kzn verstehe ich immer den elektrisch neutralen Teil mit, z. B. $c = [J_3'] + [KJ_3]$. Da KJ, KJ_3, KCl und $KClJ_2$ wahrscheinlich gleich stark ionisiert sind, dürfen für die Ionen- und Gesamt-Kzn dieselben Gleichgewichtskonstanten benutzt werden, z. B.:

$$\frac{KJ + J'}{KJ_3 + J_3'} \cdot J_2 = \frac{J'}{J_3'} \cdot J_2.$$

hier als Konstanten behandelt werden, da bei dem Überschuss des Kations[1]) die (untereinander nach frühern Untersuchungen gleichen) Dissociationsgrade des KJ und KJ_3 unabhängig von ihrer Kz angenommen werden können.

Das Gleichgewicht zwischen J', J_2 und J_3' hat Jakowkin für 25° ermittelt[2]) und, gleich in Millimolen ausgedrückt, $[J_2].{}^{c'}/_{c} = 1{\cdot}4$ gefunden. Ich brauche aber nicht J_2, sondern alles nicht an J' gebundene Jod, $[J_2] + [J_2Cl'] = c^0$. Die Konstante $\frac{[J_2][NaCl]}{[NaClJ_2]}$, die ich auch für KCl annehmen kann[3]), fand Jakowkin zu 0·43 in Molen. Da KCl die Kz 1 hat, wird also ${}^{[J_2]}/_{[J_2Cl']} = 0{\cdot}43$, ebenso in Millimolen, und ${}^{c^0}/_{[J_2]} = 3{\cdot}32$. Das in obige Gleichung eingesetzt, ergibt:

$$K = \frac{c^0 c'}{c} = 4{\cdot}6. \qquad (8)$$

Die Stromstärke I kann ich auf doppelte Weise nach Gleichung 3 ausdrücken, einmal durch die Menge $J_2 + J_3'$, die von der BE wegdiffundiert:

$$I = 0{\cdot}00112\, {}^{FD}/_{\delta} . 2(j_0 - j), \qquad (9)$$

dann durch die Menge $J' + J_3'$, die hindiffundiert:

$$I = 0{\cdot}00112\, {}^{F}/_{\delta} [D(c - c_0) + D'(c' - c_0')]. \qquad (10)$$

Da für den anodischen Grenzstrom I_2 sowohl c_0 als c_0' verschwinden (denn ich setze bei der ganzen Rechnung voraus, dass das J_3'-Gleichgewicht sich momentan einstellt), so folgt aus dem zweiten Ausdruck:

$$I_2 = 0{\cdot}00112\, {}^{F}/_{\delta} (Dc + D'c'). \qquad (11)$$

Zur Bestimmung von ${}^{FD}/_{\delta}$ beobachte icht am besten den kathodischen Grenzstrom. Aus den Gleichungen 7 und 11 folgt dann, indem ich $D' = QD$ einführe:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{c + Qc'}{2j} \qquad (12a)$$

oder, ${}^{I_1}/_{j}$ wieder gleich 2a gesetzt:

[1]) Da die KJ-Kz bei fast allen Versuchen höchstens 0·1-norm. war, ist der KCl-Überschuss mindestens zehnfach (also auch nach S. 8 ausreichend zur Beseitigung der Überführung).

[2]) Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896), mit der hier nötigen Genauigkeit auch für 20° verwendbar. Höhere Polyjodionen kommen bei meinen Verdünnungen nicht in Betracht. Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen hat Dawson (Diese Zeitschr. **56**, 605. 1906) 1·035 bei 15° gefunden. Aus diesem und dem Jakowkinschen Wert lässt sich 1·2 bei 20° interpolieren, wodurch K (Gl. 8) = 4·0 wird. Der wahre Wert von K liegt wahrscheinlich wieder etwas höher, da auch die J_2Cl'-Bildung mit sinkender Temperatur zunehmen wird. Dass ich mit 4·6 gerechnet habe, schadet nach S. 32, Fussn. [2]) nichts.

[3]) Siehe Fussnote [2]) zu voriger Seite.

$$I_2 = a(c + Qc').\qquad (12\text{b})$$

Um c und c' nach Gleichung 8 durch die analytisch gegebenen Kzn j und s auszudrücken, ist eine quadratische Gleichung aufzulösen; um keine Wurzelausdrücke mitzuschleppen, führe ich den Dissociationsgrad α von J_3' in J' und $J_2(+J_2Cl')$ ein. Dann ist:

$$c^0 = \alpha j,\quad c = (1-\alpha)j,\quad c' = s-(1-\alpha)j.$$

Berechnung von α siehe unten.

Tabelle 2 enthält zuerst den Versuch E 10[1]), der bereits an anderer Stelle veröffentlicht ist[2]). Wie man dort an der Kurve sieht, wird vor dem Weitersteigen des Stroms durch Oxydation des Jods kein genau horizontaler Ast erreicht; ich machte die plausible Annahme, dass im Wendepunkt der Kurve der Strom fliesst, der eben völliger Verarmung des Jodids entspricht. Bei den zwei spätern Versuchen der Tabelle 2 wurde noch mehr Sorgfalt auf Einhaltung der in Rechnung gesetzten KJ-Kz verwandt und der Wendepunkt nicht graphisch, sondern genauer rechnerisch aus folgenden Zahlenreihen ermittelt[3]):

Tabelle 1.

Versuch F 28.

ε =	0·09	0·10	0·11	0·12	0·13	0·14	0·15	0·16	0·17	0·18 V.
I =	0·394	0·403	0·409	0·414	0·418	0·422	0·426	0·431	0·438	0·448 MA

Versuch F 31.

ε =	0·082	0·100	0·113	0·126	0·135	0·143	0·153	0·163	0·172	0·182 V.
I —	0·329	0·362	0·376	0·382	0·386	0·388	0·394	0·399	0·408	0·418 MA

Tabelle 2.

Platinierte BEn von etwa 0·35 qcm.

Versuch	s	j Mittel	HCl mln	α ber.	2α	I_2	Daraus berechnet
E 10	1·7	0·8	40	0·755	0·295	0·360	Q = 1·49
F 28	2·0	0·9	1	0·725	0·302	0·421	Q = 1·450
F 31	2·0	0·9	40	0·725	0·275	0·3875	Q = 1·467

[1]) Da eine rationelle Numerierung der Versuche kaum durchzuführen wäre, sind sie nach dem Heft (grosser Buchstabe) und der Seite (Zahl) bezeichnet, wo sie verzeichnet stehen. Damit ist auch die Reihenfolge gegeben, in der die Versuche gemacht wurden.

[2]) IV, S. 324, Fig. 1, Kurve 2. Bei dem in Kurve 1 wiedergegebenen Versuch ist s nicht genau genug bekannt.

[3]) Beide Male wurde mehrmals mit der Spannung auf- und abgegangen und Übereinstimmung gefunden. Dazwischen wurde mehrmals der kathodische Grenzstrom und gleich darauf die Jod-Kz bestimmt. Die Zahlen von F 28 sind der aus den Beobachtungen gewonnenen Kurve entnommen, die von F 31 Mittelwerte direkter Beobachtungen. — Das Zucken der Galvanometernadel trat in diesen verdünnten Lösungen überall, auch bei I_1, viel schwächer auf, wohl weil für so schwache Ströme auch der vergiftete Platinschwamm noch genügende Polarisationskapazität gewährt.

Nun liegen schon Bestimmungen des Beweglichkeitsverhältnisses von J_3' und J' von Burgess und Chapman vor[1]). Sie fanden $Q = 1{\cdot}8$, und zwar übereinstimmend aus Leitfähigkeits- und Überführungsversuchen (woraus folgt, dass KJ und KJ_3 gleich stark dissociiert sind). Ich bestimmte bei 20° in meinem Versuchsgefäss den Widerstand einer 40 mln KJ-Lösung mit wechselndem Jodgehalt zwischen der 1·5 qcm grossen BE und der GE[2]). Die Leitfähigkeit wurde durch Sättigung mit Jod um etwa 10% verkleinert und fand sich sehr genau linear abhängig von dem mit Berücksichtigung der Dissociation in J' und J_2 berechneten Gehalt an J_3'. Aus meiner Messung folgt $\mathbf{Q = 1{\cdot}68}$. Dass aus dem anodischen Grenzstrom ein kleinerer Wert folgt, kommt entweder davon, dass der nichtdissociierte Anteil der Salze beträchtlich ist, und die Beweglichkeiten von KJ und KJ_3 einander näher stehen als die der Anionen, oder es macht sich der Einfluss geltend, den ich früher vermutet habe[3]): die Diffusionsschicht δ, die nicht einfach als die „anhaftende, ungerührte" Schicht definiert werden darf, sondern durch das Kz-Gefälle an der Grenzfläche $\left(\text{als } \frac{c - c_0}{(dc/dx)_0}\right)$, wächst mit dem DK, daher ist die mit D/δ proportionale „Diffusionsgeschwindigkeit" dem DK schwächer als proportional.

Welcher von beiden Erklärungsversuchen der Abweichung auch zutrifft, zur Berechnung der StSpKn ist der aus dem anodischen Grenzstrom ermittelte Wert von Q zu verwenden. In der Tat konnte ich die Beobachtungen gut darstellen, als ich ohne Kenntnis der hier gegebenen Daten, vielmehr auf Grund einer Schätzung, mit $Q = 1{\cdot}5$ rechnete, dagegen war der Anschluss weniger gut, als ich einige Versuche mit $Q = 1{\cdot}6$ und $1{\cdot}7$ berechnete. Aus Tabelle 2 folgt als Mittel der genauern Versuche F 28 und F 31 $\mathbf{Q = 1{\cdot}46}$; da aber schon vor dieser Bestimmung alles mit 1·5 berechnet war (was auch bequemer ist), so behalte ich für die Tabellen $\mathbf{Q = 1{\cdot}5}$ bei und bringe nur einige Beispiele für den geringen, die Fehlergrenzen nur selten überschreitenden Unterschied, den die Benutzung von 1·46 für die berechnete Spannung ausmacht.

Die Brauchbarkeit des aus I_2 berechneten Wertes von Q zur Be-

[1]) Chem. News **89**, 176; ich las nur das Referat Z. f. Elektroch. **10**, 901 (1904), wo die Temperatur nicht angegeben ist.

[2]) In der reinen KJ-Lösung war das Minimum des Telephons nicht scharf, wohl wegen zu grosser Polarisierbarkeit nach der kathodischen Seite, aber der geringste Jodzusatz machte es scharf.

[3]) I, S. 64 und 78.

rechnung der StSpKn beweist zugleich die Richtigkeit der Voraussetzung, dass der erste anodische Grenzstrom der Verarmung an J' entspricht (IV, S. 324).

Die Berechnung der Stromspannungskurven für reine Konzentrationspolarisation.

Bei sehr grossem Überschuss des Jodkaliums über das Jod ist die Berechnung bei nicht zu grosser Annäherung an Ströme, die festes Jod abscheiden, sehr einfach. Dann ist die Kz-Änderung des Jodions zu vernachlässigen[1]), und die Polarisation nur durch die des Jods bedingt. Es ist also in Millivolt:

$$\varepsilon = 29 \log c_0^0/c^0\ ^{2)} = 29 \log c_0/c = 29 \log j_0/j.$$

Darin lässt sich j_0 durch die Stromstärke ausdrücken: es ist nach Gleichung 3 oder 9 und der Definition von a:

$$I = 2a(j_0 - j) \quad \text{und} \quad I_1 = 2aj,$$

also:

$$I/I_1 = i = \frac{j_0 - j}{j} \text{ (gilt allgemein).} \qquad (13)$$

Daraus folgt: $j_0 = j(1 + i)$ und: $\varepsilon = 29 \log (1 + i)$.

Aber in fast allen untersuchten Lösungen, selbst bei ziemlich grossem Überschuss des KJ über das Jod, lässt sich die Kz-Änderung der Jodionen nicht mehr vernachlässigen. Das versteht man schon qualitativ aus folgenden Gründen: 1. Die Kz des J' an der Elektrode wird in demselben Sinne wie durch die Elektrolyse dadurch geändert, dass um so mehr J' an J_2 gebunden wird, je höher die Jod-Kz steigt. 2. Die logarithmische Form der Spannungsformel lässt kleine Kz-Änderungen relativ stärker hervortreten als grosse. 3. Die Rk verläuft bei Überschuss an KJ in der Hauptsache nach der Bruttogleichung:

$$3J' + 2(+) \rightleftarrows J_3'.$$

Also ist die Spannung dreimal so empfindlich gegen Änderungen des J' als des Jods.

Gleichung 1 lautet in Millivolt bei 20° entweder:

$$\varepsilon = 29 \log \frac{c_0^0 \cdot c'^2}{c^0 \cdot c_0'^2} \qquad (1\text{a})$$

---

[1]) Daher auch $[J_2]/[J_3']$ an der Elektrode ebenso gross wie in der Lösung.

[2]) Da Cl' keine merkliche Kz-Änderung erfährt, ist stets (nicht nur in dem gerade behandelten Spezialfall): $\frac{[J_2]_0}{[J_2]} = \frac{[J_2Cl']_0}{[J_2Cl']} = \frac{c_0^0}{c^0}$. Kz-Bezeichnungen siehe Seite 25.

oder: $$\varepsilon = 29 \log \frac{c_0 \,.\, c'^3}{c \,.\, c_0'^3}\text{ [1]}. \tag{1b}$$

Führe ich wieder α ein und entsprechend als Dissociationsgrad von J_3' an der Elektrode α_0, so wird nach Gleichung 13:

$$c^0_0/c^0 = \frac{j_0\alpha_0}{j\alpha} = (1+i)\frac{\alpha_0}{\alpha} \quad \text{und:} \quad c_0/c = (1+i)\,\frac{1-\alpha_0}{1-\alpha}.$$

Dadurch wird es zweckmässig, für Lösungen mit $\alpha < {}^1\!/_2$ Gleichung 1b, für Lösungen mit $\alpha > {}^1\!/_2$ Gleichung 1a zu benutzen. Zur Berechnung von c_0'/c' dividiere ich Gleichung 10 durch Gleichung 9 und erhalte:

$$2\,(j_0 - j) = (c - c_0) + Q\,(c' - c_0').$$

Führe ich $Q = 1{\cdot}5$, α und α_0 ein, so folgt (mit Benutzung von $j_0 = j\,(1+i)$):

$$1{\cdot}5\,(c' - c_0') = 3\,(j_0 - j) - (\alpha_0 j_0 - \alpha j) = j\,[(3-\alpha_0)\,i - (\alpha_0 - \alpha)].$$

Nun ist ferner $c' = s - (1-\alpha)\,j$, also:

$$c_0'/c' = 1 - \frac{c' - c_0'}{c'} = 1 - \frac{j\,[(3-\alpha_0)\,i - (\alpha_0-\alpha)]}{1{\cdot}5\,[s - (1-\alpha)\,j]}.$$

Führe ich für $\dfrac{{}^2\!/_3 j}{s - (1-\alpha)\,j}$, eine Konstante der untersuchten Lösung, die als Mass des Jodgehalts im Verhältnis zur KJ-Kz dienen kann, die Bezeichnung β ein, so wird:

$$c_0'/c' = 1 - \beta\,[(3-\alpha_0)\,i - (\alpha_0 - \alpha)]$$

und: $$\varepsilon = 29 \log \frac{\alpha_0}{\alpha}\,\frac{1+i}{\{1 - \beta\,[(3-\alpha_0)\,i - (\alpha_0-\alpha)]\}^2} \tag{14a}$$

oder: $$\varepsilon = 29 \log \frac{1-\alpha_0}{1-\alpha}\,\frac{1+i}{\{1 - \beta\,[(3-\alpha_0)\,i - (\alpha_0-\alpha)]\}^3} \tag{14b}$$

α und α_0 folgen aus den Gleichungen $c_0\,c' = 4{\cdot}6\,.\,c$ oder:

$$\alpha\,[s - (1-\alpha)\,j] = 4{\cdot}6\,(1-\alpha)$$

und $$c^0_0 \,.\, c_0' = 4{\cdot}6\,c_0 \quad \text{oder} \quad \alpha_0\,c_0' = 4{\cdot}6\,(1-\alpha_0),$$

worin für c_0' der eben ermittelte Wert einzusetzen ist. Daraus wurde α folgendermassen berechnet: erst wurde $\xi = \dfrac{4{\cdot}6\,j}{(s - j + 4\,.\,6)^2}$ gebildet. War $\xi < 0{\cdot}1$, so genügte für α die Näherungsformel $\alpha = \dfrac{4{\cdot}6}{(s - j + 4{\cdot}6)\,(1+\xi)}$, war aber $\xi > 0{\cdot}1$, so

---

[1]) Diese Gleichungen sind trotz der unvollständigen elektrolytischen Dissociation exakt, weil wegen des Überschusses von KCl der Dissociationsgrad sowohl von KJ als von KJ_3 an der BE gleich dem in der Lösung ist (vergl. S. 12 unter e). Daher kommt der Ionisationsgrad in den Gleichungen überhaupt nicht vor und braucht nicht bekannt zu sein.

wurde die exakte Formel $\alpha = \frac{s - j + 4{\cdot}6}{2j}(\sqrt{1 + 4\,\xi} - 1)$ benutzt. Entsprechend gilt für α_0: Erst wird $\xi_0 = \frac{4{\cdot}6\,.\,{}^2/_3 j(1 + i)}{[s - j(1 + 2i - {}^1/_3\alpha) + 4{\cdot}6]^2}$ gebildet. Ist $\xi_0 < 0{\cdot}1$, so ist nach der Näherungsformel $\alpha_0 = \frac{4{\cdot}6}{[s - j(1 + 2i - {}^1/_3\alpha) + 4{\cdot}6](1 + \xi_0)}$. Ist aber $\xi_0 > 0{\cdot}1$, so berechnet sich $\alpha_0 = \frac{s - j(1 + 2i - {}^1/_3\alpha) + 4{\cdot}6}{2\,.\,{}^2/_3 j(1 + i)}(\sqrt{1 + 4\xi_0} - 1)$. Für $\alpha > {}^1/_2$ bzw. $\alpha_0 > {}^1/_2$ sind andere Formeln bequemer und bei Annäherung an 1 auch genauer[1]).

Aus diesen Formeln wurden die StSpKn für die einzelnen Versuche folgendermassen berechnet: als ε_1 wurde das von der speziellen Lösung unabhängige Glied $29 \log(1 + i)$, die Spannung bei unendlichem *KJ*-Überschuss, abgesondert, alles andere als ε_2 zusammengefasst[2]). Die Einzelwerte von ε_1 wurden aus Kurven abgelesen. Die Kurven für ε_2 wurden nach dem Gesichtspunkt gezeichnet, dass nicht für jede untersuchte Lösung eine besondere Kurve zu berechnen wäre. Da die Lösungen nur wenige verschiedene *KJ*-Kzn (5, 40 und 100 mln), dagegen zahlreiche verschiedene Jod-Kzn hatten, so war als Ordinate eine möglichst wenig von j abhängige Grösse zu wählen; eine solche ist ε_2/j und für kathodische Ströme sogar fast unabhängig von j. Ferner hängt ε_2/i viel weniger als ε_2 selbst von i ab, lässt sich daher genauer von einer Kurve ablesen, und von dieser müssen, um sie genau zeichnen zu können, weniger Punkte berechnet werden. Ich zeichnete daher Kurven für $\frac{\varepsilon_2}{ij}$ bei konstantem j (Abszisse i)[3]) oder für Lösungen mit viel Jod im Verhältnis zum *KJ* zweckmässiger Kurven für $\frac{\varepsilon}{ij}$, die stets ein Minimum aufweisen. Bei den Einzelberechnungen ($\varepsilon_{\text{ber.}}$ in

---

1) D. h. sie geben bei gleicher Genauigkeit des Rechnens (der des Rechenschiebers) ein genaueres Resultat.

2) Von ε_2 kommt das Glied $29 \log \frac{1 - \alpha_0}{1 - \alpha}$ (bei Gl. 14b), die „Korrektion der Jodpolarisation" erst bei höherer Jod-Kz im Verhältnis zum *KJ*-Gehalt zur Geltung als die „Jodion-Polarisation" $- 29 \log \{1 - \beta[3 - \alpha_0)i - (\alpha_0 - \alpha)]\}$ (dies zweimal oder dreimal, je nachdem die auf $J' \rightleftarrows J_2$ bezogene Gl. 14a oder die auf $J' \rightleftarrows J_2'$ bezogene Gl. 14b benutzt wird).

3) Z. B. für alle Lösungen, die an *KJ* 40 mln und an J_2 zwischen 2·2 und 2·8 mln waren, wurde die ε_2/ij-Kurve für $j = 2{\cdot}2$ und die für $j = 2{\cdot}8$ gezeichnet; sie entfernen sich nach der anodischen Seite voneinander, z. B. ist für $i = 4$ die Ordinate der Kurve mit dem um 27% grössern j um 12% grösser als die der Kurve mit dem kleinern j. — Für das anodische Ende mussten häufig noch Kurven zwischen die im ganzen Verlauf gezeichneten eingeschoben werden.

den Tabellen) wurden die aus den Kurven abgelesenen, bzw. zwischen ihnen interpolierten Ordinaten mit ij multipliziert.

Der Teil von ε, den ich eben ε_2 nannte, wäre genauer aus dem Verhältnis der Stromstärke zum anodischen Grenzstrom zu berechnen, aber dessen Beobachtung wäre, auch wenn sie nicht durch Abscheidung festen Jods gestört würde, wegen des baldigen Weitersteigens des Stroms mit der Spannung mühsam und unzuverlässig. Infolge der Beziehung auf den kathodischen Grenzstrom wird ε_2 verhältnismässig stark durch Abweichungen von der in Rechnung gesetzten KJ-Kz[1]) und Fehler von Q[2]) beeinflusst und ist daher genauer als ε_1; und da das Verhältnis von ε_2 zu ganz ε stets vom kathodischen zum anodischen Ende der Kurve erheblich steigt, so entsteht die Unsymmetrie, dass die anodische Seite der Kurven ungenauer zu berechnen ist als die kathodische, und zwar namentlich dann, wenn β gross ist und daher ε_2 die Hälfte oder gar den grössten Teil von ε ausmacht. Diese Erscheinung wird noch dadurch verstärkt, dass der Fehler auch relativ zu ε_2 dann rapide ansteigt, wenn $^{\varepsilon_2}/_i$ stark progressiv mit i steigt, also der anodische Grenzstrom nicht mehr sehr fern ist. Beispiele werden das alles noch deutlicher machen.

Ein Versuch als Beispiel.

Bei der Berechnung von $i = {}^I/_{I_1}$ wird im allgemeinen der Grenzstrom I_1, wo er sich während des Versuchs ändert, als stetig verändert interpoliert, also Rührgeschwindigkeit und Temperatur nicht besonders berücksichtigt. Da diese Grössen auch sonst in der Rechnung nicht vorkommen[3]), so sind sie meist nicht angeführt, sondern nur, wo schnelle Änderungen eine andere als lineare Interpolation von I_1 veranlasst haben. Die Temperatur wich selten mehr als $^1/_2{}^0$, fast nie mehr als 1^0 von 20^0 ab, die Rührgeschwindigkeit r lag stets, wo sie nicht als „klein“ bezeichnet ist, zwischen 250 und 300.

I ist stets in Milliampère, ε in Millivolt angegeben. I-Werte, zu denen in den übrigen Spalten der Tabellen nichts steht, sind katho-

---

[1]) Vergl. S. 16 und die Beispiele unten.

[2]) Dagegen muss ein Fehler von K (des J_3'-Gleichgewichts) schon sehr erheblich sein, um sich bemerkbar zu machen; seine Wirkung steigt stark nach dem anodischen Ende zu.

[3]) Die kleinen Temperaturschwankungen kommen weder wegen des Faktors RT bei Berechnung der Spannung, noch wegen des Einflusses der Leitfähigkeit auf den scheinbaren Widerstand (siehe unten) in Betracht.

dische Grenzströme[1]). Die Lösungen sind *s* mln an KJ $(J' + J_3')$, *j* mln an Jod $(J_2 + J_3')$.

Tabelle 3.

Versuch G 13. „Kleine" platinierte BE (0·33 qcm), „neue Versuchsreihe" (siehe S. 36). $s = 100$, $j = 1{\cdot}11$. $HCl = 1$ mln.

	I	i	ε beob.	ε ber.	$\varepsilon - Iw_0$	$\frac{\varepsilon - Iw_0}{\varepsilon \text{ ber.}}$	$w = \frac{\varepsilon - \varepsilon \text{ ber.}}{I}$
19·8°	— 0·326						
	— 0·30	— 0·913	— 36	— 31·5	— 34·5	1·11	15
20·2°	— 0·28	— 0·85	— 28·5	— 24·5	— 27	1·14	14
	— 0·237	— 0·72	— 18·8	— 16·6	— 17·7	1·07	9·3
20·2°	— 0·33						
	— 0·185	— 0·56	— 12·4	— 11·0	— 11·5	1·05	7·6
	+ 0·237	+ 0·72	+ 8·7	+ 7·4	+ 7·6	1·03	5·5
	+ 0·47	+ 1·43	+ 14·9	+ 12·2	+ 12·7	1·04	5·7
	+ 0·93	+ 2·85	+ 24·2	+ 19·4	+ 19·9	1·03	5·2
19·7°	+ 1·84	+ 5·65	+ 38	+ 29	+ 29·3	1·01	4·9
	— 0·30	— 0·92	— 40	— 32·7	— 38·5	1·18	26
19·7°	— 0·326						

Die Übereinstimmung zwischen $\varepsilon_{\text{beob.}}$ und $\varepsilon_{\text{ber.}}$ ist schon recht gut, wenn man bedenkt, dass ausser bei den Versuchen von Salomon[2]) meines Wissens noch niemals mit so gutem Anschluss an die Beobachtung Potentiale bei Stromdurchgang ohne Benutzung von solchen Daten berechnet worden sind, die selbst erst aus Potentialmessungen bei Stromdurchgang gewonnen sind. Namentlich sieht man, wenn man die beobachtete Kurve zeichnet oder $\varepsilon \text{ beob.}/I$ berechnet, dass die Kurve ganz glatt, ohne Krümmungswechsel, durch Null hindurchgeht, während eine Verzögerung durch chemische RG Anschmiegung an die ε-Achse erwarten liesse.

Die Widerstandsverhältnisse zwischen den Elektroden.

Im Verlauf der Versuche untersuchte ich die Widerstände der Lösungen zwischen den drei Elektroden mit dem Wechselstrom eines

---

[1]) Die Konsequenz erfordert es, diesen I-Werten, da sie kathodisch sind, das —-Zeichen zu geben, obgleich die ihnen numerisch gleichen I_1-Werte nach S. 18,[1]) positiv gezählt werden. Z. B. ist bei der ersten Beobachtung von Tabelle 3 $I = -0{\cdot}326$, $I_1 = +0{\cdot}326$, dementsprechend $i = -1$.

[2]) Diese Zeitschr. **24**, 55 (1897) und **25**, 365 (1898). Er findet nach meiner Ausdrucksweise zwar nicht den berechneten Grenzstrom, aber die berechnete Abhängigkeit der Spannung vom relativen Strom. Grassi fand dann den berechneten Grenzstrom (Diese Zeitschr. **44**, 460. 1903).

kleinen Induktoriums[1]). Ich war nun sehr überrascht, zwischen BE und HE einen grössern Widerstand zu finden als zwischen BE und GE, nämlich, wenn die BE 1·5 qcm gross war, zwischen ihr und der GE 3·8 Ohm (bei herausgezogenem Rührer), zwischen BE und HE 8 Ohm; war die BE 0·35 qcm gross, zwischen ihr und der GE 7·15 Ohm, zwischen BE und HE 10·5 Ohm. Der grösste Teil dieses Widerstands zwischen BE und HE muss dicht bei der HE liegen und ist als „Zuführungswiderstand" zu betrachten. Aber auch die beiden BEn müssen merklichen Zuführungswiderstand haben, sonst wäre der Widerstand von ihnen aus nicht bei der kleinen BE grösser als bei der grossen.

Aber der Spannungsabfall zwischen der BE und HE muss, wenn ein Strom zwischen BE und GE fliesst, kleiner sein, als wenn derselbe Strom zwischen BE und HE fliesst. Der Spannungsabfall zwischen BE und HE, wenn die HE stromlos ist, dividiert durch die Stromstärke zwischen BE und GE, soll „scheinbarer Widerstand zwischen BE und HE" heissen. Man könnte ihn sogar sehr klein gegen den wahren Widerstand zwischen BE und HE vermuten, da der ganze „Zuführungswiderstand" zur HE wegfallen müsse. Nun lässt sich aber der scheinbare Widerstand mit Wechselstrom messen: es werden die sekundären Klemmen des Induktoriums an BE und GE gelegt, die Messbrücke dazu parallel geschaltet und ihre Abzweigstelle durch das Telephon mit der HE verbunden. Dieses schweigt dann, wenn sich der Spannungsabfall von der BE nach der HE zu dem von der BE nach der GE verhält wie der abgezweigte Teil der Brücke zur ganzen Brücke, welches Verhältnis ich b nennen will. Ebenso verhält sich der scheinbare Widerstand zwischen BE und HE, den ich aus einem später zu ersehenden Grunde w_0 nennen will, zu W, dem wahren Widerstand zwischen BE und GE:

$$w_0 = W.b. \tag{15}$$

Das Minimum war bei der Bestimmung von W und b völlig scharf, das Telephon kam fast völlig zum Schweigen[2]); das beweist, dass keinerlei Phasenverschiebung, also auch keine merkliche Polarisation auftrat. Dagegen stieg bei der Bestimmung von b die Tonstärke nach beiden Seiten etwas schwächer an als bei den eigentlichen Widerstandsmessungen.

---

[1]) Um für den Widerstand zwischen der BE und der kleinen HE ein scharfes Minimum zu bekommen, musste die Lösung stärker als sonst sein, etwa 0·2-n. an KJ, zu $^1/_4$ mit Jod gesättigt; sie war natürlich auch norm. an KCl.

[2]) Bei der Bestimmung von b ging eben kein Strom durch die das Minimum bei der Bestimmung des wahren Widerstandes BE — HE verschlechternde kleine HE.

Von der Leitfähigkeit hing das Verhältnis *b* nicht ab, also ist ihr der scheinbare Widerstand umgekehrt proportional. Verstehe ich unter λ das Verhältnis der Leitfähigkeit zu der einer reinen normalen *KCl*-Lösung[1]), so ist λw_0 eine von der Lösung unabhängige Funktion der Elektrodenstellung allein; ich nenne sie w_{01}.

Für w_{01} fand ich mit der „grossen" platinierten BE (1·5 qcm) beim Versuch C 28 in zwei verschiedenen Lösungen 1·84 und 1·86, Mittel **1·85**, beim Versuch D 8 2·16 und 2·15, Mittel **2·15**. Der Unterschied ist bei der nicht ganz fixierten Stellung der HE nicht verwunderlich. Mit der „kleinen" platinierten BE (0·35 qcm) war w_{01} beim Versuch C 28 5·15, 5·05 und 5·05, Mittel **5·1**, beim Versuch D 8 **5·4**.

w_0 ist bei der grossen BE etwa 18%, bei der kleinen etwa 40% des wahren Widerstands zwischen BE und HE. Das ist mehr, als ich dachte, und zeigt, dass die Stromlinien nicht entfernt die Elektrode senkrecht verlassen, sondern stark seitlich ausbiegen. Daran war aber nicht etwa die Gegenwart des Rührers schuld, der ja zwischen den stromdurchflossenen Elektroden stand, denn es hing zwar sowohl *W* als *b* von der Gegenwart und etwas auch von der Stellung des Rührers ab[2]), aber das Produkt $Wb = w_0$ nicht. Eher scheint es, als zöge die HE die Stromlinien an, indem sie ihnen einen wenn auch sehr kurzen, besser als die Lösung leitenden Weg bietet. Sie verhielte sich dann als sogenannte zweipolige Elektrode; in Lösungen, wo nicht, wie hier, in beiden Richtungen die Zersetzungsspannung[3]) dem Ruhepotential gleich ist, könnte sie nicht so wirken.

Diese Wirkung konnte in einem Fall nachgewiesen werden. Ich versuchte, ob nicht w_0 verschwindend klein sein würde, wenn ich das gewöhnlich als GE dienende Platinblech von 14 qcm (auf jeder Seite) als HE hinter der BE anbrachte. Aber während der wahre Widerstand zwischen dieser grossen HE und der „grossen" BE nur noch 2·8 Ohm (gegen 8 bei der kleinen HE) betrug, war der scheinbare sogar auf

---

[1]) Abgeschätzt nach dem Gehalt an *KJ*, dessen molekulare Leitfähigkeit gleich der von *KCl*, und an *HCl*, dessen molekulare Leitfähigkeit dreimal so gross gesetzt wurde, unter Vernachlässigung der Verkleinerung durch J_3'-Bildung.

[2]) Daher hörte man, wenn der Rührer ging, statt des Minimums ein intermittierendes Geräusch im Telephon.

[3]) Ich schliesse in den Begriff „Zersetzungsspannung" das mit ein, was man nach E. Müller (Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 1. 1901) Depolarisationspotential nennt, und drücke darin die Anschauung aus, dass „Depolarisationen" durch Oxydations- und Reduktionsmittel den Metallabscheidungen, der Wasserzersetzung u. s. w. völlig an die Seite zu stellen und nicht etwa nur als Erleichterungen der Wasserzersetzung aufzufassen sind (vergl. S 52).

2·3 Ohm gestiegen, betrug also 82 % des wahren (und war die grosse HE noch dichter hinter der BE, sogar 88 %). Noch auffälliger war dies Verhalten zwischen der „kleinen“ BE von 0·35 qcm und der hinter ihr befindlichen grossen HE: der wahre Widerstand betrug 5·9, der scheinbare 5·7 Ohm, das sind fast 97 %. Das lässt nur die Erklärung zu, dass die meisten Stromlinien erst rückwärts nach der grossen HE gehen, wodurch sie bequemer nach aussen gelangen und nun einen breitern Weg (kleinere Stromdichte) zur GE[1]) haben. Ist das richtig, so muss der Widerstand BE—GE durch Anbringung der grossen HE hinter der BE verkleinert werden. In der Tat sank er dadurch bei der „grossen“ BE von 10 auf 9·9 Ohm, bei der „kleinen“ BE von 10 auf 9·7 Ohm. — Die Zahlen zeigen, dass die grosse HE die Stromlinien um so vollständiger sammelt, je mehr sie die BE überragt, nämlich je kleiner diese ist.

In der „neuen“ Versuchsreihe (Heft F und G), wo ich ausserdem konstantes Volumen anwandte und zum Schutz gegen Verkleinerung von s durch Oxydation mehr auf Frische der Lösungen sah, bestimmte ich vor oder nach jedem Versuch w_0, ohne etwas am Versuchsgefäss zu ändern[2]); deshalb ist auch Versuch G 13 als Beispiel gewählt. Dort war $w_0 = 4{\cdot}7$. Diese Zahl, mit I multipliziert, ist von der beobachteten Spannung abzuziehen, um nach dem bisherigen Stande dieser Ausführungen die wirkliche Elektrodenspannung zu finden. Das Ergebnis zeigt in Tabelle 3 die Spalte $\varepsilon - Iw_0$[3]). Die Übereinstimmung ist schon bedeutend verbessert, berechnet man aber umgekehrt w als $\frac{\varepsilon_{\text{beob.}} - \varepsilon_{\text{ber.}}}{I}$ (letzte Spalte), so zeigt sich bei diesem und allen andern Versuchen ein Gang mit i, der auf eine Gesetzmässigkeit hinweist und es wahrscheinlich macht, dass es sich nicht um Versuchs- oder Berechnungsfehler handelt.

Bevor ich erkannte, dass der scheinbare Widerstand w_0 nicht zu vernachlässigen ist, suchte ich den Schlüssel zu den Abweichungen in Verzögerung durch langsamen Verlauf einer chemischen Rk, wie sie ja bei vielen elektrochemischen Vorgängen mitspielt. Obgleich sich diese Vermutung nicht bestätigt hat, will ich doch die hierher gehörigen

---

[1]) Als solche diente hier jedesmal die andere der beiden BEn.

[2]) Die Anordnung liess sich durch wenige Änderungen der Schaltung in die zur Bestimmung von W dienende Brückenkombination und diese noch bequemer in die Anordnung zur Messung von b umwandeln.

[3]) In „$\varepsilon - Iw$“ und „$\varepsilon - Iw_0$“ verstehe ich unter ε immer die beobachtete Spannung.

Ausführungen einschieben, weil ich glaube, dass ein Teil der darin enthaltenen Gesichtspunkte bei den bisherigen Untersuchungen über Potentiale bei Stromdurchgang zu wenig Berücksichtigung gefunden haben.

Wie wirkt messbar langsame chemische Reaktionsgeschwindigkeit auf Stromspannungskurven?

1. Allgemeine Grundsätze.

Die folgenden Ausführungen stehen auf dem Standpunkt[1]), dass das Potential einer Elektrode auch bei Stromdurchgang stets nur durch die Kzn des beim eigentlich primären Vorgang, nämlich dem einfachen Elektrizitätsaustausch, verschwindenden und entstehenden Stoffs an der Elektrode bestimmt ist. Da man für jeden Stoff Verteilungsgleichgewicht annehmen darf[2]), ist es prinzipiell gleichgültig, ob man die Grenz-Kzn im Elektrolyten oder in der Elektrode meint; zweckmässig ist es aber, sie dort zu betrachten, wo sie merkliche Beträge erreichen, also z. B. den für viele elektrochemische Vorgänge wahrscheinlich so wichtigen atomaren Wasserstoff in der Elektrode. Ein Vorgang, dessen Ausgangs- und Endprodukt nicht allein das Potential bestimmen, in bezug auf den also nicht nur Kz-Polarisation herrscht, ist nicht als der eigentlich primäre zu betrachten[3]). Natürlich ist Spannungsverlust durch Übergangswiderstand in das Elektrodenpotential nicht eingerechnet. Und es sei die

---

[1]) Nernst hat ihn auf der Züricher Tagung der damaligen Deutschen Elektrochem. Gesellschaft (Z. f. Elektroch. **7**, 267. 1900) ausgesprochen, allerdings noch ohne Berücksichtigung, dass auch ein langsam verlaufender chemischer Vorgang die RG bestimmen kann. Bei Luther ist die Ansicht, dass der Satz auch für merklichen Stromdurchgang gilt, am deutlichsten aus den Bemerkungen Diese Zeitschr. **36**, 385ff. (1901) herauszulesen. Am schärfsten, was Gültigkeit für Stromdurchgang betrifft, scheint mir Haber in der Arbeit mit Russ (V, S. 262) diesen Standpunkt zu bekennen.

[2]) Vergl. Nernst, Diese Zeitschr. **47**, 52 (1904).

[3]) Nach dieser Auffassung muss auch der Übergang von Metallen, die ohne Oxydschicht passiv werden, in den Ionenzustend auf dem Wege über eine chemische Rk erfolgen. Eine solche nimmt Sackur (Z. f. Elektroch. **10**, 841. 1904 und XI) an; auf einen andern Gedanken brachte mich der Schluss von Broniewski aus der Wärmeausdehnung (Journ. de Chimie Phys. **4**, 285; Chem. Centralblatt 1906 II, 657), dass *Pt, Cu, Ag, Al, Pd, Au K, Cd* einatomig, dagegen *Bi, Sb, In, Tl, Fe, Ni* bei gewöhnlicher Temperatur mehratomig seien. Von den Metallen, deren Passivität vielleicht nicht durch eine Zwischenschicht bedingt ist, sind *Fe* und *Ni* unter letztern, aber keins unter erstern. Ohne dass die Schlüsse Broniewskis in jedem Fall richtig zu sein brauchen, könnte danach die Passivität auf verzögertem Zerfall mehratomiger Metallmolekeln, die als solche keine Ionen bilden,

Möglichkeit zugegeben, dass, wie Haber und Russ vermuten[1]), ein Teil der Spannung für elektrostatische Arbeit verbraucht wird, indem zwischen die Doppelschicht an der Elektrode andauernd ein schlechteres Dielektrikum als Wasser gebracht und fortdauernd erneuert werden muss. Doch glaube ich, dass es vorläufig noch andere Erklärungsmöglichkeiten für die Erscheinungen gibt, die damit erklärt werden sollen (siehe z. B. unten).

Von einem solchen Anteil abgesehen, besteht nach meiner Auffassung eigentlich stets nur „Kz-Polarisation", nämlich in bezug auf den wirklich primären Vorgang; ich will aber den Begriff der Kz-Polarisation auf den analytisch erkennbaren (Gesamt-)Vorgang beziehen, sie durch die Kzn der bei diesem verschwindenden und entstehenden Stoffe an der Elektrode und in der Lösung definieren[2]); die Überspannung darüber[3]) nenne ich auch „chemische Polarisation", sofern sie wirklich nur auf Reaktionsträgheit beruht, und das ist noch in keinem Falle (von Übergangswiderständen abgesehen) widerlegt. Mit der Elektrizitätsmenge multipliziert, ergibt die Kz-Polarisation die freie Energie, die durch den Diffusionsvorgang verloren geht, die chemische Polarisation dagegen den Abfall von freier Energie, mit dem der chemische Vorgang verläuft, den „Grad der Nichtumkehrbarkeit" (wenn ich mich so ausdrücken darf).

Wie ich diese Zeitschr. **52**, 95 (1905) ausgeführt habe, hängt der Einfluss einer langsamen chemischen Rk, die bei einem elektrochemischen Prozess mitspielt, wesentlich davon ab, ob sie dem Elektrizitätsaustausch vorangeht oder folgt. Ich sehe vorläufig von der komplizierten Möglichkeit ab, dass eine vorangeht und eine andere folgt. Verläuft eine solche Rk schnell gegenüber einer andern oder dem Aus-

---

in Atome beruhen, was ich schon vorher (vergl. unten) für die Passivität des Wasserstoffs geglaubt hatte.

[1]) V, Seite 270.

[2]) Ich beschränke mich hier auf den Fall, dass nur ein (Gesamt-)Vorgang (wenn auch in mehrern Stufen) stattfindet; sind es mehrere, so können Kz-Polarisation und Überspannung für jeden verschieden sein (z. B. wenn ein wasserzersetzendes Metall reversibel abgeschieden wird, kann gleichzeitig Wasserstoff mit Überspannung entweichen. Dann ist auch der Begriff der „Polarisation" nicht ganz definiert, man muss erst wissen, auf welchen Vorgang die HE anspricht; spricht sie gleichzeitig auf zwei Vorgänge an, die ihr einzeln ein verschiedenes Potential erteilen würden, so muss an ihr die rein chemische Rk stattfinden, die man durch Kombination beider Vorgänge erhält, und dann ist mindestens ein Teil der Kzn auch an der stromlosen Elektrode von denen in der Lösung verschieden.

[3]) Vergl. S. 4, Fussnote [3]).

gleich durch Diffusion, so hat sie natürlich keinen Einfluss auf die StSpK, und wo diese reine Kz-Polarisation anzeigt, kann die Rk noch mit einem beliebig grossen Umweg verlaufen. So muss der Reduktion des Jods die Spaltung von J_2 in $2J'$[1]) und eventuell von J_3' in J' und J_2 vorangehen. Verlaufen diese, wie namentlich für letztere anzunehmen, praktisch momentan, so darf man das Potential doch als durch J' und J_2 oder J' und J_3' bestimmt betrachten: es hat ja denselben Wert, gleichgültig, welchem der Vorgänge, zwischen deren Teilnehmern Gleichgewicht herrscht, man es zuschreibt[2]).

2. Versuch einer rechnerischen Behandlung.

Eine rechnerische Behandlung der die Geschwindigkeit eines elektrolytischen Vorgangs bestimmenden chemischen Rk und von Kontaktkatalysen ist wegen verschiedener, teils erst in neuester Zeit entdeckter Komplikationen bis jetzt kaum exakt möglich. Auf einen Punkt aber, der dabei noch nicht genügend berücksichtigt wird, möchte ich hinweisen und andeuten, wie er sich in Rechnung ziehen lässt. Man weiss noch nicht, ob sich solche Rkn nur in der äussersten Grenzschicht der Elektrode bzw. des Katalysators — in molekularen Dimensionen — oder in einer Schicht von merklicher Dicke abspielen[3]). Niemals aber darf man das Massenwirkungsgesetz so ansetzen, als hätte man einen Reaktionsraum von örtlich konstanter Kz[4]). Denn je dünner die Schicht, desto grösser das Kz-Gefälle in ihr; stets muss, damit der Rk-Raum sich nicht ändert, an jeder Stelle von einem Stoff ebensoviel durch Diffusion verschwinden, wie durch Rk entsteht, und umgekehrt. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich alle Fälle, wo „die Rk tiefer als in molekulare Schichten eindringt",

[1]) oder die von J_3'' in $2J'$ folgen, analog der Annahme von Luther und Brislee (VII) über die Rolle von Cl_3''.

[2]) Vergl. Luther, Diese Zeitschr. **36**, 399 (1901); Sammet, Diese Zeitschr. **53**, 672 unten (1905). Zum Schlusssatz von Fussnote [2]) auf S. 330 meiner Arbeit (IV) ist noch nachzutragen, dass Thatcher diesen Gedanken Diese Zeitschr. **47**, 647 (1904) ausspricht.

[3]) Bei elektrochemischen Rkn, die nicht vom Elektrodenmaterial abhängen, kann die chemische Rk auch in der Lösung stattfinden; geschieht es in einer Schicht, die kleiner als die ungerührte Schicht ist, wie ichs für die Hydratation des Arseniks bei seiner Auflösung (III) vermute, so gelten die folgenden mathematischen Ausführungen ebenfalls.

[4]) Doch in den Grenzen, in denen sich solche Theorien bisher haben bestätigen lassen, führt diese Annahme meist zu denselben Schlüssen, wie die hier gegegebene strengere Rechnung.

als Fälle gleichzeitiger (gekoppelter) Diffusion und Reaktion betrachten[1]).

Den mathematischen Ansatz dafür, den auch Nernst[2]) in anderm Zusammenhang bringt, habe ich bei Aufstellung einer Theorie der Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks (III) für einen Spezialfall gegeben. Er lautet allgemein: für den stationären Zustand ist die Kz c eines Stoffes mit dem DK D in dem betreffenden Medium durch die Gleichung bestimmt:

$$D\frac{d^2c}{dx^2} = k_1 c^n c_1^{n_1} \ldots - k_2 c'^{n'} c_1'^{n_1'} \ldots \qquad (16)$$

(k_1 und k_2 sind die beiden reaktionskinetischen Konstanten). In dem einfachsten Fall, dass ein Stoff durch eine monomolekulare und irreversible Rk verschwindet, lautet die Gleichung:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = \frac{k}{D}c$$

und ihr Integral[3]): $c = c_0 . e^{-\sqrt{k/D}\,x}$.

c_0 ist die eventuell aus dem Potential zu berechnende Grenz-Kz in dem Medium, in dem sich die Rk abspielt. Als „Tiefe, bis zu der die Rk in dies Medium eindringt“, ist die Entfernung von der Grenzfläche zu definieren, in der c auf einen bestimmten kleinen Bruchteil von c_0 gesunken ist[4]). Sie ist in unserm Fall proportional $\sqrt{D/k}$. Die Zeit bis zur Erreichung des stationären Zustands ist z. B. durch die Zeit gegeben, die bis zur Einstellung eines konstanten, von der Vorgeschichte unabhängigen Potentials vergeht. Die RG selbst ist:

$$R = \sqrt{kD}\,c_0.$$

---

[1]) Wenn sich an der Grenzfläche eine neue Phase bildet, so kann auch diese der Rk-Raum sein; die folgenden Rechnungen gelten dann von der Integration an nur, wenn die Schichtdicke dieses Raumes so gross ist, dass nicht sie den Rk-Raum begrenzt.

[2]) Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle: Boltzmann-Festschrift S. 904—915 (1904).

[3]) Die Integrationskonstante verschwindet, weil nach der Voraussetzung der Nichtumkehrbarkeit in „unendlicher“ Entfernung sowohl c als dc/dx [letzteres kommt für Gleichung 17 (nächste Seite) in Betracht] Null werden.

[4]) Wird die Schichtdicke des Katalysators kleiner als die Eindringungstiefe bei genügender Schichtdicke, so muss die RG abnehmen. Die Versuche von Bredig und Weinmayr über die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Hg (Boltzmann-Festschrift S. 839. 1904) lassen also die Deutung zu, dass bei zu geringer Schichtdicke der Reaktionsraum zu klein wird.

Ist eine solche Rk „an der Grenzfläche" n-molekular und nicht umkehrbar, so gilt die Gleichung:

$$\frac{d^2c}{dx^2} = \frac{k}{D} c^n.$$

Daraus folgt:
$$\frac{dc}{dx} = \pm\sqrt{\frac{2}{n+1}\,\frac{k}{D}\,c^{n+1}}$$

und:
$$R = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)_0 = \sqrt{\frac{2}{n+1}}\,kD\,.\,c_0^{1/2(n+1)}. \quad (17)$$

Man kann also aus der scheinbaren Reaktionsordnung doch einen Schluss auf die wirkliche ziehen, soweit die Voraussetzungen dieser Rechnung zutreffen. Beide stimmen nur dann überein, wenn sie gleich 1 sind, sonst ist die scheinbare Rk-Ordnung nur $^1/_2(n+1)$. Also ist bei gekoppelter Diffusion und Rk die Rk-Ordnung scheinbar das Mittel aus 1, der „Rk-Ordnung" eines reinen Diffusionsvorgangs, und n, der Ordnung der eigentlichen Rk.

Von rein chemischen Rkn gehört vielleicht die Bildung des Nickel-Kohlenoxyds hierher; verläuft sie tetramolekular, so wird die scheinbare Rk-Ordnung 2·5, während Mittasch[1]) 2 fand. Ergiebiger für Anwendungen dürften die elektrochemischen Rkn sein. Für die kathodische Wasserstoffentwicklung ist die Ableitung auf Grund meiner Betrachtung fast dieselbe, die Tafel bringt[2]), und führt wie dort zu der Gleichung:

$$\varepsilon = a + \frac{0{\cdot}0002\,T}{n} \log I,$$

nur ist für n, wenn die Rk $2H = H_2$ stattfindet, die scheinbare Rk-Ordnung 1·5 einzusetzen. Damit wird freilich der Widerspruch mit der Beobachtung, die statt $^{0 \cdot 057}/_n$ etwa 0·107, mit andern Worten $n < 1$ liefert, nicht beseitigt. Auch dadurch lässt er sich nicht erklären, dass es sich um konzentrierte Lösungen von H in der Elektrode handle, für die das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, denn der zu grosse Faktor bleibt konstant in einem Gebiet, wo sich die H-Kz um mehrere Zehnerpotenzen ändern muss. Vielleicht ist das Versagen der Rechnung darauf zu schieben, dass die Rk schon in der obersten Molekelschicht

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 1 (1902). Doch will ich meine Deutung der Rk-Ordnung nicht als die wahrscheinlichste hinstellen.

[2]) XII, S. 649—650. Ich bezeichne sonst die Stromdichte mit Σ, behalte aber in dieser und den folgenden Gleichungen I bei, weil es, solange keine Zahlenwerte für die Konstanten eingesetzt werden, gleichgültig ist, ob die Stromdichte oder Stromstärke gemeint ist. Auch rechne ich hier ε und I zur Bequemlichkeit positiv, obgleich sie kathodisch sind.

stattfindet. Nun ist wiederholt beobachtet worden, dass die Kz von adsorbierten Stoffen einer Bruchpotenz ihrer Kz in der andern Phase proportional ist, und Fredenhagen vermutet dies auch für „Gasbeladungen"[1]); nimmt man die Annahme hinzu, dass die RG des adsorbierten Stoffes doch annähernd dem auf die Kz bezogenen Massenwirkungsgesetz gehorcht, so kann in bezug auf die nach dem Verteilungssatz berechneten Kzn die Rk-Ordnung leicht kleiner als 1 ausfallen, und es wäre für die Beobachtungen von Haber, Tafel u. a., wo ebenfalls die Zunahme der Spannung bei Verzehnfachung der Stromdichte um einen Faktor zu gross gefunden wurde, eine neue Erklärungsmöglichkeit gefunden.

Dagegen enthalten die Beobachtungen von Tafel eine von ihm nicht erwähnte Bestätigung seiner Theorie, dass irgend ein Entladungsprodukt der H-Ionen das Potential bestimmt: dann darf nämlich die Überspannung bei gegebener Stromdichte nicht von der Säure-Kz abhängen. So ist es in der Tat am Quecksilber bei der Stromdichte 0·001, wo sicher noch keine Kz-Polarisation herrscht[2]): in der Tabelle oben auf Seite 675 (XII) verschieben sich die Potentiale fast genau wie die Wasserstoff-Ruhepotentiale, die Überspannung ist also konstant. Die Differenzen betragen 15, 40 und (die erste der Zahlen für 2-norm. Säure genommen) 17 MV, die Differenzen der Wasserstoffpotentiale (konstanten Dissociationsgrad vorausgesetzt) 17, 40 und 17 MV[3]).

Bestimmt chemische H_2-Bildung aus dem ersten Entladungsprodukt die StSpK, so gilt eine Gleichung wie (17) mindestens dem allgemeinen Verhalten nach. Sie gibt Rechenschaft davon, dass die Überspannung im allgemeinen um so kleiner ist, je reichlicher sich Wasserstoff in der Elektrode löst, denn um so grösser ist c_0, die Grenz-Kz in der Ka-

[1]) Z. f. Elektroch. **11**, 857 (1905). Da der Verf. an derselben Stelle ausführt, dass er das, was er sich unter „Gasbeladung" vorstellt, ebensogut „feste Lösungen" als „adhärierende Oberflächenschichten" nennen könnte, so stehen meine Anschauungen im Einklang mit seinen.

[2]) Vergl. S. 45.

[3]) Die von diesem Befund ebenfalls Rechenschaft gebende Theorie, dass H_2 einen bestimmten Überdruck braucht, um mit bestimmter Geschwindigkeit (Stromdichte) zu entweichen, lässt sich nicht mehr aufrechterhalten, da die aus der Überspannung berechneten Drucke weit über die Grössenordnung von Millionen Atmosphären steigen und das Verteilungsgleichgewicht, wenn überhaupt messbar langsam, sich jedenfalls schnell genug herstellt, um allein durch Diffusion des H_2 von der Kathode weg weit stärkere als die beobachteten Ströme zu erzwingen, wenn die Voraussetzung zuträfe. Auf letztern Punkt hat Cottrell (Diese Zeitschr. **42**, 385 1903) hingewiesen.

thode. Die Gleichung sagt ferner aus, dass die Überspannung um so kleiner ist, je grösser der DK und die RG-Konstante des primären Entladungsprodukts in der Kathode und, unter der speziellen Annahme atomaren Wasserstoffs, je stärker in ihr H_2 in Atome gespalten ist.

Die Vermutung von Tafel, dass die grössten an verschiedenen Metallen übereinstimmend gefundenen Polarisationen der „RG an sich", die übrigen der katalytischen Wirkung der Elektrode entsprechen, lässt sich vielleicht dahin spezialisieren, dass im erstern Fall die Rk nur in der Lösung[1]), sonst aber überwiegend in der Kathode stattfindet.

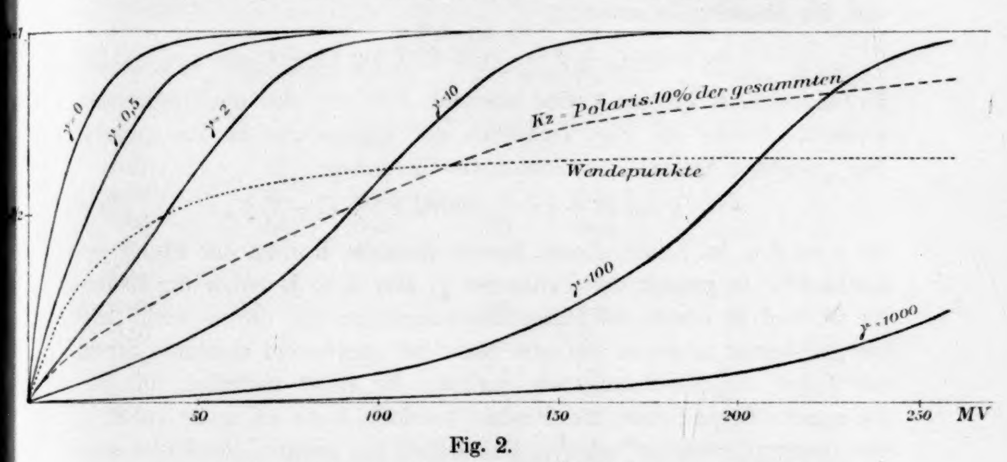


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt einige für kathodische Wasserstoffentwicklung und andere Fälle unter der Voraussetzung berechnete StSpKn, dass dem elektrischen Vorgang ein langsamer chemischer folgt[2]). Nimmt man nur an, dass das erste Entladungsprodukt der H-Ionen, welches es auch sei, mit einer Geschwindigkeit H_2 bildet, die einer beliebigen Potenz seiner Kz, vermindert um dieselbe Potenz seiner Kz im stromlosen Zustand[3]) proportional ist, so erhält man, ε als „Polarisation" vom H_2-Potential in derselben Lösung aus gerechnet, die Gleichung:

$$\varepsilon = b \log (\beta I + 1),$$

[1]) Vergl. S. 39, Fussnote [3]).

[2]) Ähnliche Kurven berechnet Weigert (XIII) auf ähnlichem Wege.

[3]) Dadurch erhält die Gleichung auch für kleine Polarisationen Sinn, wird speziell I mit ε zugleich Null; davon rührt das Glied 1 unter dem log in der folgenden Gl. sowie Gl. 18a und b her, das eben nur für sehr kleine Polarisation Bedeutung hat. Eine zahlenmässig geringfügige Änderung würde die strenge Anwendung von Gl. 16 bedingen. Vernachlässigt ist auch der Einfluss, den Anreicherung von H_2 in der Lösung an der Elektrode hat und der viel kleiner ist, als wenn H_2 direkt das Potential bestimmte.

die sich von der Tafelschen (siehe Seite 41) nur durch das Glied 1 unter dem Logarithmus unterscheidet und mit der von Haber und Russ für die Polarisation von Chinhydron abgeleiteten[1] und bestätigten bis auf die Bezeichnungen identisch ist.

Will man die Verarmung der Säure berücksichtigen, so hat man zu ε das Glied $+0{\cdot}0002\, T \log {}^{s}/_{s_0}$[2] zuzufügen, wo s die Säure-Kz in der Lösung, s_0 die an der Kathode ist. Die Betrachtung der Säurediffusion und -überführung führt zu einer Gleichung von der Form $I = a(s - s_0)$, also wird die Kz-Polarisation $-0{\cdot}0002\, T \log (1 - {}^{I}/_{as})$ und die Gesamtpolarisation:

$$\varepsilon = b \log (1 + \beta I) - 0{\cdot}0002\, T \log (1 - {}^{I}/_{as}). \qquad (18\text{a})$$

Für hinreichend grosses ε wird hiernach $I = as$, also ein Grenzstrom erreicht. Nenne ich das Verhältnis der Stromstärke zu ihm wieder den „relativen Strom“ i, so lautet die Gleichung:

$$\varepsilon = b \log (1 + \gamma i) - 0{\cdot}0002\, T \log (1 - i)\,^{3)}, \qquad (18\text{b})$$

wo $\gamma = \beta a s$ ist. Nach dieser Formel sind die Kurven der Fig. 2 gezeichnet[4]. Je grösser der Parameter γ, also u. a. je höher die Säure-Kz (s), und je besser die Diffusionsbedingungen (a), um so mehr tritt bei gegebenem relativen und erst recht bei gegebenem absoluten Strom der Anteil der Kz-Polarisation zurück. Er steigt natürlich mit zunehmender Stromdichte; die Punkte, oberhalb derer sie mehr als 10 % der Gesamtpolarisation beträgt, sind durch die gestrichelte Kurve verbunden. Geeignet zur Prüfung der Theorie ist der Umstand, dass die Wendepunkte der Kurven bei grossen Werten von γ konstant bei $^2/_3$ des Grenzstroms liegen. Die Lage hängt noch von b ab[5].

3. Anteil der Kz-Polarisation bei den Versuchen von Tafel über die Wasserstoffentwicklung an Quecksilberkathoden.

In der eben [Fussnote [4])] genannten Tabelle 5 von Tafel berechnet

---

[1]) V. S. 313—314.

[2]) Unter der wohl kaum bezweifelten Voraussetzung, dass $H^{\cdot}$ einer der potentiell bestimmenden Stoffe ist, beim primären Vorgang verschwindet (während von H_2 das entsprechende nicht gilt). — Der Faktor 0·002 ist etwas abgerundet.

[3]) Eine ähnliche Gleichung habe ich für die kathodische Jodatreduktion benutzt (IV Gl. 6, S. 332).

[4]) Für b ist der von Tafel gefundene Mittelwert der Tabelle 5 auf S. 674 (XII) $b = 0{\cdot}106$ benutzt und die Temperatur 12°, auf die sich diese Tabelle bezieht, vorausgesetzt.

[5]) Eine ähnliche Lage des Wendepunktes, bei $i = 0{\cdot}73$, fand ich bei der Jodatreduktion und berechnete dort $b = 0{\cdot}195$.

sich $\beta = 2 \cdot 10^{13}$[1]), die Kurve würde also weit ausserhalb der hier gezeichneten liegen.

Macht man die naheliegende Annahme, dass das Wachsen von b mit zunehmender Stromdichte auf beginnender Verarmung der Säure beruht, so lässt sich aus den Daten der Grenzstrom, also auch die Diffusionsschicht δ berechnen. Tabelle 4 gibt unter $\Delta\varepsilon$ in Millivolt an, um wieviel die beobachteten Potentiale der Tabelle 5 von Tafel höher sind, als sie nach den bei kleinern Stromdichten beobachteten Potentialen sein müssten, wenn b konstant gleich 0·106 bliebe.

Tabelle 4*.

Stromdichte	0·1-norm. H_2SO_4		0·2-norm. H_2SO_4		2-norm. H_2SO_4	
(A./qcm)	$\Delta\varepsilon$	A	$\Delta\varepsilon$	A	$\Delta\varepsilon$	A
0·004	3	0·64	—	—	—	—
0·01	13	0·41	—	—	—	—
0·02	30	0·42	6	0·83	—	—
0·03	51	0·45	22	0·40	—	—
0·04	69	0·52	37	0·36	—	—
0·06	—	—	—	—	4	0·40
0·08	—	—	95	0·46	3	0·70
0·10	—	—	—	—	7	0·38
0·12	—	—	—	—	10	0·33
0·16	—	—	—	—	15	0·31
0·20	—	—	—	—	17	0·35
	Mittel 0·475		Mittel 0·44		Mittel 0·365	

* Für 2-norm. Säure ist das Mittel aus beiden Reihen genommen; der Versuch in 1-norm. Säure ist nicht bis zu beginnender Abweichung durchgeführt.

Nimmt man als Ursache dieser Differenzen Verarmung an, so enthalten sie ausser der eigentlichen Kz-Polarisation noch die E. K. der Diffusionskette infolge des Kz-Unterschiedes zwischen der Lösung an der Kathode und der Aussenlösung, welche E. K. ja hier nicht durch Überschuss eines andern Elektrolyten beseitigt ist. Diese oder vielmehr der ganze Potentialabfall in der Diffusionsschicht[2]) ist durch die Gleichungen 5 gegeben. Setzt man $D_u = D_a$, was jedenfalls ein kleinerer Fehler ist als die Annahme völliger Dissociation, so folgt aus

[1]) Aus dem Grunde, den ich S. 42 nannte, übereinstimmend für alle Kzn (für 2-norm. die erste Beobachtungsreihe genommen).

[2]) Falls die Öffnung der Kapillare zur Normalelektrode in die veränderte Lösung hineinragt, gilt die Ableitung nur dann ziemlich streng, wenn wie bei Tafel der Heber mit derselben Lösung oder wenigstens demselben Elektrolyten gefüllt ist wie das Versuchsgefäss. — Die gewöhnlichen Formeln für Diffusionspotentiale gelten in stromdurchflossenen Lösungen nicht.

$S_a = 0$: $$nc\frac{dP}{dx} = r\frac{ds}{dx},$$

wo r ein Zahlenfaktor, s die Säure- und c die $H^{\cdot}$-Kz ist. Führt man $s = {}^c/_{\alpha}$ ein, so folgt durch Integration der Potentialabfall in der Diffusionsschicht ($\pi_{\text{Aussenlösung}} - \pi_{\text{Lösung an Kath.}}$):

$$\pi = \frac{r}{n\alpha}\ln{}^s/_{s_0}$$

oder, um π in Volt zu erhalten:

$$\pi = \frac{0{\cdot}0002\,T}{n\alpha}\log{}^s/_{s_0}.$$

Wie der Anteil der Überführung an der Stromstärke zu dem der Diffusion, so steht hiernach auch der Anteil der Diffusionskette an der Spannung zu dem der Kz-Kette in einer überaus einfachen Beziehung. Die „scheinbare Kz-Polarisation" durch ein einwertiges Ion beträgt also, wenn das andere Ion n-wertig, kein anderer Elektrolyt zugegen, und der Dissociationsgrad bezüglich des einwertigen Ions α ist:

$$\bar{\varepsilon} = \left(1 + {}^1/_{n\alpha}\right) 0{\cdot}0002\,T\log{}^s/_{s_0}, \tag{19}$$

d. h. sie ist im Verhältnis $1 + {}^1/_{n\alpha}$ vergrössert, und der Grenzstrom wird, wo keine Überspannung besteht, in diesem Verhältnis langsamer mit steigender gemessener Polarisation erreicht.

Dem Ausdruck 19 sollen nun die Differenzen der Tabelle 4 gleich sein. Für α berechne ich aus einer Tabelle im Kohlrausch-Holborn in 0·1- und 0·2-norm. H_2SO_4 **0·6**, in 2-norm. H_2SO_4 **0·5**[1]). Damit lässt sich der Grad der Verarmung (er erreicht danach in einem Falle 87 % der Säure-Kz) und die in der Tabelle angegebene Zahl A berechnen, die mit der Kz multipliziert die Grenzstromdichte ergibt. Natürlich sind die Werte von A um so ungenauer, je kleiner $\Delta\varepsilon$. Beachtet man diesen bei der Mittelbildung berücksichtigten Umstand, so bemerkt man eine Übereinstimmung der Werte von A, wie sie in Anbetracht der zahlenmässig nicht ganz sichern Grundlage der Rechnung überrascht[2]), ja es findet sich die aus der Änderung der Zähigkeit und Dissociation zu erwartende Abhängigkeit von der Säure-Kz.

---

[1]) Unter der Voraussetzung, dass SO_4'' und HSO_4' gleich beweglich sind (SO_4'' bei gegebenem Potentialgefälle doppelt so schnell als HSO_4' wandert), daher die Leitfähigkeit der $H^{\cdot}$-Kz proportional ist.

[2]) Ein grosser Fehler von $1 + {}^1/_{n\alpha}$ in Gl. 19 würde wegen der Krümmung der Kurve A von der Stromdichte abhängig erscheinen lassen; vergl. z. B. die zum Teil starke Zunahme von ${}^{\Delta\varepsilon}/_{\text{Stromdichte}}$ mit der Stromdichte.

A wurde durch Gleichung 4 definiert als $0{\cdot}00112\, {}^{D}/_{\delta}$, also ist ${}^{D}/_{\delta}$ ebenso genau bekannt wie A; weniger genau δ selbst wegen der Unsicherheit, mit der D, der „scheinbare DK" zu ermitteln ist. Dafür ist nämlich der Ausdruck in der eckigen Klammer der Gleichung 6 zu setzen; ich erhalte:

Säure-Kz	0·1	0·2	2
D geschätzt[1])	7·2	7·2	6·6
${}^{D}/_{\delta}$	425	393	326
δ in mm	0·17	0·18	0·20

Dass δ etwa viermal so gross sein soll als in meinem am besten vergleichbaren Versuch [Elektrolyse von HCl bei Gegenwart von $MgCl_2$[2])] und auch grösser, als andere bei kräftigem Rühren fanden, steht wenigstens nicht im Widerspruch mit dem, was mir vom Rühreffekt einer Gasentwicklung bekannt ist (vgl. nächsten Abschnitt).

Die Tabelle 4 macht es also wahrscheinlich, dass das von Tafel beobachtete Ansteigen der b-Werte bei höhern Stromdichten[3]) auf beginnender Verarmung der Säure an der Kathode beruht, dass also das logarithmische Gesetz in noch weiterm Umfange[4]) für die „chemische Polarisation" gilt, als es sich bisher beobachten liess.

4. Rolle der Diffusion bei den Versuchen von Tafel und Naumann über Kaffeïnreduktion.

In genau demselben Apparat wie die eben genannten Versuche, ebenfalls an Quecksilber in 2-norm. H_2SO_4, haben Tafel und Naumann[5]) die elektrische Reduktion des Kaffeïns untersucht. In Tabelle 5 (Seite 735) lässt sich aus Anfangs-Kz, reduzierendem Stromanteil und Zeit berechnen, dass nach 3 Minuten noch 0·01825, nach 7 Minuten 0·0162 g Kaffeïn pro ccm gelöst sind. Nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}O_2N_4 + 4H = C_8H_{12}ON_4 + H_2O$$

reduziert 1 Amp. am Tag 43·4 g Kaffeïn. Diese Zahl, multipliziert mit dem reduzierenden Anteil der Stromdichte, gibt also die Gewichtsmenge

[1]) Mit Benutzung von $D_k = 6{\cdot}3$ (12°) (aus $u = 318$ bei 18° und dem Temperaturkoeffizienten 1·6%), $D_u = D_a = 0{\cdot}7$ (12°), ${}^{u}/_{v} = 4{\cdot}5$ und den schon benutzten Werten von α.

[2]) I S. 89 und 99 (Tabelle).

[3]) Dass nach Tabelle 4 die Abweichung bei der Kz proportialen Stromdichten beginnt, spricht schon allein sehr für meine Deutung.

[4]) Für noch weit kleinere Stromdichten und Polarisationen als Tafel haben neuerdings G. N. Lewis und R. F. Jackson (Diese Zeitschr. **56**, 193. 1906) das logarithmische Gesetz bestätigt, doch mit einem etwas andern Wert von b.

[5]) Diese Zeitschr. **50**, 713—752 (1905) und Naumann, Dissert. Würzburg 1904.

Kaffeïn an, die an einem Tag zu 1 qcm der Kathode diffundiert, und diese muss gleich $D/\delta(c-c_0)$ sein, wo D den DK, c und c_0 die Gewichtsmengen des Kaffeïns im ccm in der Lösung und an der Kathode bedeuten. Die Frage ist jetzt, ob c_0 klein gegen c ist oder nur wenig hinter c zurücksteht. In ersterm Falle berechnet sich D/δ nach 3 Minuten zu 84, nach 7 Minuten zu 87. Nimmt man δ wie vorhin in 2-norm. H_2SO_4 zu 0·2 mm an, so müsste $D = 1{\cdot}7$ sein. Wahrscheinlicher wäre ein Wert von höchstens 0·5; aus diesem folgt umgekehrt $\delta = 0{\cdot}058$ mm, ein mit andern weit besser übereinstimmender Wert. Dass vorhin δ weit grösser gefunden wurde, mag teils an der Ungenauigkeit der dortigen Berechnung, teils an der von mir vermuteten Zunahme von δ mit zunehmendem DK (vgl. Seite 28) liegen. Wäre beim Kaffeïn c_0 merklich gross oder gar fast so gross wie c, so müsste δ noch viel kleiner sein, aber so gross kann der Fehler der Berechnung von δ vorhin bei H_2SO_4 nicht gut gewesen sein. Es ist daher kaum ein Zweifel möglich, dass bei genügend hohem Potential (über 1·8 gegen die Hg_2SO_4-Elektrode), der Verlauf der Reduktion des Kaffeïns nur durch die Geschwindigkeit bestimmt ist, mit der es zur Kathode diffundiert. — Für den Seite 735 zum Vergleich angegebenen Versuch an Blei berechnet sich D/δ zu nur 62, wofür die ungezwungenste Erklärung nunmehr ist, dass hier δ tatsächlich grösser und gleichfalls Diffusion massgebend ist. Noch kleiner, nämlich gleich 40, fällt D/δ in den Versuchen an Blei in 40%iger H_2SO_4, Seite 747[1]), aus; auch das bestätigt meine Auffassung, denn so konzentrierte Schwefelsäure ist schon etwa 2·2 mal zäher als zweifachnormale und daher ein grösseres δ zu erwarten (nach dem Versuch ist δ 1·55 mal so gross). Die vorzügliche Proportionalität zwischen Nutzeffekt und Kz in diesen Versuchen findet auch, sobald es die Diffusionsbedingungen einigermassen zulassen, als Diffusionserscheinung eine einfachere Erklärung als durch die Annahme, eine so komplizierte Rk verlaufe streng monomolekular.

Die Beobachtung mit dem höchsten Nutzeffekt auf Seite 739 liefert $D/\delta = 250$ ($\delta = 0{\cdot}02$ mm), aber hier ist der Vertikalapparat benutzt, wo die längs der Kathodenfläche aufsteigenden Gasblasen vermutlich kräftiger umrühren als im Horizontalapparat. Ein so kleiner Wert von δ lässt noch weniger Zweifel, dass eine reine Diffusionserscheinung vorliegt. Eine Bestäti-

[1]) Die Kz-Angaben unter *C* verstand ich dabei so, dass die ursprüngliche Kz, 1·25 g Kaffeïn auf 50 ccm, gleich 10 gesetzt ist. Die Bemerkung in der Arbeit von Tafel und Emmert (Diese Zeitschr. 54, 438. 1906, Fussnote), dass die Kzn damals 2·5 mal zu klein angegeben sind, ändert also nichts an meiner vor dieser neuen Arbeit angestellten Rechnung.

gung findet meine Auffassung neuerdings auch durch die Angabe von Tafel und Emmert[1]), dass die Kaffeïnreduktion in 10- bis 30 %iger Schwefelsäure gleich schnell erfolgt, also solange die Zähigkeit der Säure und damit δ nicht wesentlich zunimmt.

Übrigens ist die Frage nach der Verarmung des Kaffeïns für das eigentliche Thema von Tafel und Naumann „Beziehung zwischen Kathodenpotential und elektrolytischer Reduktionswirkung" ja unwesentlich, nicht aber für die Frage, wie man die beste Ausbeute bei präparativer Elektrolyse bekommt.

5. Der Fall, wo ein chemischer Vorgang dem elektrischen vorangeht.

Die Umkehrung der kathodischen Wasserstoffentwicklung ist die anodische Oxydation des Wasserstoffs. Darüber haben Danneel[2]) und neuerdings Merriam[3]) und Sackur (X) gearbeitet. Sackur bezeichnet Seite 655 die Annahme, dass die Zerfallsgeschwindigkeit von H_2 in $2H$ gemessen wird, als „wenig einleuchtende Erklärung der Tatsachen" und die Annahme einer Oxydation durch anodischen Sauerstoff als einfacher und zweckmässiger. Demgegenüber möchte ich auf die Einfachheit der Annahme hinweisen, dass die anodische Auflösung des H_2 auch dem Mechanismus nach die genaue Umkehrung der kathodischen H_2-Entwicklung ist[4]), und zwar dass beide durch die Geschwindigkeit der Rk $H_2 \rightleftarrows 2H$ geregelt sind. Von Tatsachen widersprechen ihr auch die Beobachtungen Sackurs über den Einfluss der Polarisation auf die Knallgasvereinigung am Platin nicht, ist doch, soviel ich weiss, längst die Hypothese aufgestellt, dass die Geschwindigkeit der Knallgasverbrennung durch die des Zerfalls von H_2 in $2H$, oder von O_2 in $2O$, oder beide bestimmt ist. Von diesem Standpunkt aus wäre folgendes zu erwarten:

War die kathodische H_2-Entwicklung ein Fall, wo die langsame chemische Rk dem elektrischen Vorgang folgt, wo daher durch hinreichende Spannung die Kz ihres Ausgangskörpers an der Elektrode

[1]) Diese Zeitschr. **54**, 434 (1906). Das hier angegebene Verhältnis von 40%iger zu 10—30%iger Säure stimmt mit den in meiner Rechnung benutzten Angaben überein. — Für die den Gegenstand dieser Arbeit bildende Reduktion des Succinimids beweist das Ansteigen der Geschwindigkeit bis zu 60% H_2SO_4, dass mindestens in verdünnterer Säure chemische RG gemessen wird.

[2]) Dissert. Göttingen 1897 und Z. f. Elektroch. **3**, 211 und 227 (1897).

[3]) IX und namentlich VIII.

[4]) Das ist natürlich auch dann möglich, wenn nicht atomarer Wasserstoff, sondern z. B. eine PT-H-Verbindung Zwischenkörper ist.

und somit RG und Stromdichte bis zur völligen Verarmung der Säure gesteigert werden kann, so muss hier die Rk, der Zerfall von H_2, vorangehen. Ist die Spannung hoch genug, um die Kz des atomaren Wasserstoffs an der Grenzfläche auf einen Betrag herabzudrücken, der klein ist gegen die mit dem anwesenden H_2 im Gleichgewicht befindliche Menge, so findet der Zerfall mit der grösstmöglichen Geschwindigkeit, nämlich ohne Gegenreaktion, statt, und daher kann Steigerung der Spannung, solange kein Anion entladen wird, den Strom nicht weiter steigern. Wir hätten dann die Erscheinung eines Grenzstroms, ohne dass, falls die Rk langsam verläuft, der im Gesamtvorgang verbrauchte Stoff, H_2, an der Elektrode völlig verarmt, und dieser Grenzstrom würde ebenso schnell erreicht werden, wie bei reiner, durch einen einwertigen Stoff bedingter Kz-Polarisation, also bis auf 1 % bei etwas über 0·1 Volt Polarisation. Es lässt sich sogar mit Hilfe der Rechnung für gekoppelte Rk und Diffusion eine gemeinsame Formel für $H^{\cdot} \rightarrow H_2$ (I und ε negativ) und $H_2 \rightarrow H^{\cdot}$ (I und ε positiv) aufstellen.

Die Versuche von Merriam und Sackur bestätigen diese Theorie nicht; als Grund für die auffälligen Erscheinungen hat Sackur erkannt, dass die katalytische Wirksamkeit des Platins, also in meinem Sinne die RG-„Konstante“ für $H_2 \rightarrow H$ im Platin[1]), von der Polarisation abhängt, speziell von etwa 0·7 Volt anodisch gegen H_2 an stark abfällt. Da das wahrscheinlich auch für andere Rkn[2]) und Metalle gilt, auch räumliche Veränderlichkeit der RG-„Konstanten“ in den Elektroden nicht unwahrscheinlich ist, ist die Aussicht, StSpKn für langsam verlaufende Rkn auf Grund dieser Theorie berechnen zu können, allerdings zurzeit gering.

In einem Falle wenigstens ist ein Grenzstrom ohne Verarmung des im Gesamtvorgang verbrauchten Stoffs gefunden worden, nämlich für die anodische Zersetzung von HCl. Diesen von E. Müller[3]) zuerst beobachteten, von Luther und Brislee[4]) weiter studierten Grenzstrom schreiben letztere der Entladung von Cl_2''-Ionen zu, die sich nicht unmessbar schnell nachbilden[5]).

---

[1]) Statt oder ausser der RG-Konstante können auch die andern S. 40—43 genannten „Konstanten“ veränderlich sein.

[2]) Derartige Beobachtungen deutet Weigert (XIII) an, zitiert auch Stellen, wo frühere ähnliche Befunde bei Oxalsäure beschrieben sind.

[3]) Z. f. Elektroch. 8, 426 (1902).

[4]) VII. Nach dieser Arbeit ist auch dieser Grenzstrom an einen bestimmten Elektrodenzustand gebunden.

[5]) Vgl. auch meine Ausführungen Diese Zeitschr. **51**, 498 und **52**, 95 (1905).

Der Prüfung wert wäre es, ob sich die Theorie, die anodische H_2-Auflösung verlaufe genau umgekehrt wie die kathodische H_2-Entwicklung, wenigstens darin bestätigt, dass die Leichtigkeit, mit der an einer beliebigen Elektrode H_2 oxydiert wird, der Leichtigkeit parallel geht, mit der sich H_2 an ihr entwickelt[1]). In diesem Sinne liegt erst die eine Beobachtung vor, dass am platinierten Platin beide Vorgänge rascher als am blanken verlaufen[2]).

6. Elektrochemische Reaktionen zwischen mehrern Stoffen.

Gehen an einer Elektrode oder einem heterogenen Katalysator verschiedene Molekeln eine Rk n-ter Ordnung ein, so kann die Formel 17 nur dann gelten, wenn sie im Rk-Raum äquivalente Kzn und gleichen DK haben. Einfach ist ferner der Fall, dass ein Stoff, der sich mit m Molekeln an der Rk beteiligen möge, am Produkt Kz mal DK (beides im Rk-Raum) der andern Rk-Komponente so überlegen ist, dass seine Kz als örtlich konstant gleich c' betrachtet werden darf; dann tritt in den Gleichungen 16 und 17 kc'^m als bei der Integration konstanter Faktor an Stelle von k, daher erscheint im Resultat c' nur in der Potenz $^1/_2 m$. Daraus folgt eine weitere Erklärungsmöglichkeit für den Faktor x bei Habers Versuchen über die kathodische Reduktion des Nitrobenzols. Nimmt man als langsam verlaufende Rk eine zwischen $2H$ und $1\,C_6H_5NO_2$ in der Elektrode an[3]), so ist H in grossem Überschuss, also, wenn meine Rechnung anwendbar ist, die durch die Stromstärke gemessene RG proportional der H-Kz selbst ($^1/_2 m = 1$), und da diese (Kz-Änderung von $H^{\cdot}$ in der Lösung an der Kathode ausgeschlossen) bei Steigerung der Spannung um 0·058 Volt sich verzehnfacht, verzehnfacht sich auch die Stromstärke. Da hiermit nach der Rechnung von Haber und Russ nur die halbe Potentialsteigerung, um 0·029 Volt, verbunden sein sollte, so ergibt meine Rechnung $x = 2$. Nimmt man die gleiche Rk in der Lösung sehr dicht an der Kathode an, so ist jedenfalls Nitrobenzol im Überschuss über H, daher reagiert H mit der scheinbaren Rk-Ordnung $^1/_2(n+1) = 1{\cdot}5$, woraus $x = {^4/_3}$ folgt. Rk zwischen H_2 und $C_6H_5NO_2$ erfolgt in der Lösung nicht mess-

[1]) Eine Untersuchung, ob der Tafelsche Depressionszustand auch die H_2-Auflösung begünstigt, und wie sich passive Metalle zu beiden Vorgängen verhalten, könnte neues Licht auf das Wesen beider Zustände werfen.

[2]) Einerseits hauptsächlich Tafel (XII), anderseits Merriam (VIII) und Sackur (X).

[3]) Dann muss freilich bei der minimalen Löslichkeit des Nitrobenzols in der Kathode die RG-Konstante ungeheuer gross und die Rk-Schicht sehr dünn sein.

bar schnell; findet sie in der Kathode statt, so ist wieder H_2 im Überschuss[1]), die RG proportional der Wurzel aus seiner Kz, und da sich diese bei Steigerung um 0·058 Volt verhundertfacht, wird $x = 2$. Beobachtet haben Haber und Russ x-Werte zwischen 1·65 und 2 bei Nitrobenzol, zwischen 2·15 und 2·45 bei p-Nitrophenol.

Natürlich kann auch bei ganz anderm Rk-Mechanismus [z. B. wenn Wasserstoff überhaupt nicht Zwischenkörper ist[2])] und unter den S. 42 angedeuteten Komplikationen $x > 1$ herauskommen, und die Molekelgrösse des Wasserstoffs im Platin braucht nicht notwendig, wie die Verfasser Seite 268 behaupten, ohne Einfluss auf den Faktor x zu sein.

7. Rolle des Wasserstoffs und Sauerstoffs bei elektrochemischen Reaktionen.

Bekanntlich ist der O_2- und H_2-Druck, der an einer Elektrode herrschen müsste, wenn sich völliges Gleichgewicht herstellte, ein besonders anschauliches Darstellungsmittel für die oxydierende und reduzierende Kraft chemischer Agenzien und bestimmter Spannungen. Dies Schema ist oft zu der Anschauung erweitert worden, dass Oxydations- und Reduktionsmittel überhaupt nur durch Beladung der Elektrode mit O_2 bzw. H_2 elektromotorisch wirken können[3]), und dass elektrolytische Oxydationen und Reduktionen (aber nicht die Abscheidung und Auflösung der Metalle) stets auf dem Wege über elektrolytischen Sauerstoff und Wasserstoff verlaufen[4]). Es ist aber nicht einzusehen, warum nicht

---

[1]) Doch kann es auch von der Spannung abhängen, welcher Stoff im Überschuss ist; ein Wechsel darin müsste sich in Veränderlichkeit von x längs der StSpK kundgeben.

[2]) Vergl. nächsten Abschnitt.

[3]) Ohne ausdrückliches „nur" findet sich diese Anschauung bei Nernst, Theoretische Chemie (4. Aufl.) S. 710, mit ausdrücklichem „nur" bei Nernst und Sand, Diese Zeitschr. **48**, 601 (1904). Dagegen wendet sich z. B. Luther, Z. f. Elektroch. **11**, 833 r. (1905).

[4]) Diese Anschauung, gegen die sich u. a. bereits 1898 Wohlwill wandte (Z. f. Elektroch. **5**, 52), wird von Sackur (XI.) wie etwas Selbstverständliches behandelt, und er nennt die elektrolytische O_2-Reduktion „Wasserstoffverbrennung". Das scheint mir selbst dann ungerechtfertigt, wenn man seine Theorie für richtig hält. Ohne nähere Erläuterung kann man unter „Wasserstoffverbrennung", wenn sichs um einen elektrolytischen Vorgang handelt, nur die anodische Auflösung von H_2 verstehen, hier aber ist der gegebene Rk-fähige Stoff O_2, während der Wasserstoff, auch wenn er intermediär frei auftritt, in dem allein fassbaren Gesamtvorgang nach wie vor im „verbrannten" (Ionen- bzw. Wasserzustand) vorhanden ist. Das Schiefe dieser Ausdrucksweise wird noch schärfer durch den von Sackur S. 638 r. gebrauchten Ausdruck beleuchtet, der „zur Kathode geführte" Wasserstoff werde

für beliebige Stoffe die Möglichkeit in Betracht kommen soll, primär irgend eine Zahl positiver oder negativer Ladungen abzugeben oder aufzunehmen[1]), und warum nicht da, wo der Gesamtvorgang kein rein elektrischer ist (z. B. $Cr^{\cdots} \rightleftarrows CrO_4''$), der elektrische Teilvorgang manchmal auch ein anderer als $O'' \rightleftarrows$ „O in irgend einer Form“[2]), bzw. $H^{\cdot} \rightleftarrows$ „H in irgend einer Form“ soll sein können[3]).

Wo sich eine Beladung mit Sauerstoff oder Wasserstoff nachweisen lässt[4]), ist es naheliegend, jedoch nicht notwendig, diese als das eigent-

---

durch den O_2 der Lösung depolarisiert, d. h. verbrannt. Das kann namentlich vom Publikum eines Vortrags leicht im Sinne der ältern Anschauung verstanden werden, die zwischen Ionenbewegung und Elektrodenvorgang nicht genügend unterschied, während wir doch wissen, dass es für den Elektrodenvorgang gleichgültig ist (höchstens seine Geschwindigkeit beeinflusst), in welcher Richtung die Bestandteile als Ionen durch die Lösung wandern. Was zur Kathode geführt wird, ist das nicht „verbrennbare“ H-Ion; bevor es verbrennen kann, muss es erst den der Verbrennung entgegengesetzten Vorgang durchmachen, muss in den chemisch und energetisch durchaus von ihm verschiedenen entladenen Zustand übergeführt werden, und das wird sehr schlecht wiedergegeben durch den Ausdruck „zur Kathode geführt“, der aber ziemlich gebräuchlich zu sein scheint (das ist der Grund, weshalb ich näher darauf eingehe). Entsprechend sollte man ein entladenes Ion nicht mehr schlechtweg „Ion“ nennen.

Schliesslich gibt Sackur zwar zu (S. 641 r. Fussnote), dass wir über den Zustand der Gasbeladungen nichts Sicheres wissen, und man sollte daher meinen, dass er nur zur Bequemlichkeit mit den Formeln H_2 und O_2 operiert (auch dann sollte man bei der Umstrittenheit der Frage nicht behaupten, der Vorgang $Me + 2H^{\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + H_2$ verlaufe stets rasch), trotzdem zieht er einen Schluss aus der speziellen Molekelgrösse H_2 und O_2 für die primären elektrolytischen Produkte.

[1]) Wie es Le Blanc annimmt [Lehrbuch der Elektrochemie (2. Aufl.) S. 208].

[2]) Zudem muss ich mich der Ansicht von G. N. Lewis (Diese Zeitschr. **55**, 465. 1906) anschliessen, dass bei der bisherigen Unmöglichkeit, eine reversible O_2-Elektrode zu realisieren, der Vorgang unter den bis jetzt untersuchten Bedingungen schwerlich $O_2 \rightleftarrows 2O''$ sein kann, sondern vielleicht $O_2 \rightleftarrows O_2''$ (Anion von H_2O_2).

[3]) Ich meine daher auch, dass man nicht so streng zwischen „elektrolytischer Oxydation bzw. Reduktion“ und „Ionenentladung“ unterscheiden sollte, wie bisher meist geschieht, sondern in zweifelhaften Fällen den allgemeinern Ausdruck „Oxydation“ oder „Reduktion“ gebrauchen. So sollte man von der Entladung eines Säureanions nur sprechen, wenn man Grund hat anzunehmen, dass es wirklich vorübergehend im ungeladenen Zustand auftritt (z. B. als SO_4), was wohl dort, wo faktisch nur reiner oder O_3-haltiger Sauerstoff entweicht, noch nirgends bewiesen ist. Umgekehrt kann eine Entladung sein, was zunächst nicht als solche erscheint; so wäre es, nur um ein Beispiel zu haben, denkbar, dass die erste Stufe der Reduktion von Nitrobenzol in der Entladung eines in sehr kleiner Menge vorhandenen Kations $C_6H_5NO^{\cdot\cdot}$ zu Nitrosobenzol bestände.

[4]) Wie es Thatcher bei der elektrolytischen Oxydation des Thiosulfats (Diese Zeitschr. **47**, 641—720. 1904) gelungen ist. Dass diese Sauerstoffbeladung auch das

lich reagierende Agens zu betrachten; sehr unwahrscheinlich wird aber diese Vermittlung, wenn das Potential während der Reaktion noch weit (sagen wir mehr als 0·3 Volt) vom reversibeln Potential des betreffenden Gases entfernt ist, denn dann kann dieses (sowohl in molekularer als in atomarer Form[1]) nur in ungeheuer kleiner Kz auftreten[2]), müsste also mit einer ungeheuer grossen Geschwindigkeitskonstante reagieren.

Da in Jod-Jodkaliumlösungen das Ruhe- und gleichzeitig Depolarisationspotential um die Mitte zwischen dem des H_2 und O_2 herum liegt, so ist hier die Vermittlung sowohl der Reduktion als der Oxydation durch elektrolytischen Wasserstoff, bzw. Sauerstoff von vornherein äusserst unwahrscheinlich. Trotzdem habe ich, als mir die Abweichungen (Tabelle 3) wegen Nichtberücksichtigung des Spannungsverlustes in der Lösung noch grösser schienen, geprüft, ob die kathodische Reduktion des Jods eine messbar langsame Rk zwischen Jod und Wasserstoff in irgend einer Form sein könnte. Dann müsste nämlich bei gegebener Spannung Vergrösserung der Säure-Kz auch die Kz des Wasserstoffs und damit die RG vergrössern, also den Überschuss der gesamten über die Kz-Polarisation, den ich Überspannung nenne, verkleinern. Ich untersuchte Lösungen, die an *KJ* 40-mln, an J_2 etwa 1-mln waren; der Säuregehalt schwankte zwischen 25- und 1-mln *HCl*, und auch eine Lösung wurde untersucht, die 1-mln an Essigsäure war und ebenso viel Natriumacetat enthielt. Aber ich fand weder mit blankem, noch mit platiniertem Platin einen Einfluss der Säure-Kz auf die beobachtete

---

reagierende Agens ist, beweist er u. a. dadurch, dass die polarisierte Elektrode auch ohne Stromdurchgang S_2O_8'' zu oxydieren vermag. Fredenhagen (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 396. 1902) beweist, dass alkalische Ferro-Ferricyankaliumlösung einer Platinelektrode eine „Sauerstoffbeladung" erteilt (und zwar nach meiner Meinung nur durch den Versuch S. 425, nicht für Oxydations- und Reduktionsmittel überhaupt „durch die verschiedensten Versuche"), aber er beweist nicht, dass die Gasbeladungen das beim Vorgang $Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ reagierende und potentialbestimmende Agens sind.

[1]) Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Gleichgewicht die Kz der einatomigen Form nur halb so stark (Quadratwurzel) mit der Spannung abnimmt, als die der zweiatomigen Form, also weit unter dem Potential des Gases erstere überwiegt; das kann man auch so ausdrücken, dass die Spaltung in Atome mit der Verdünnung fortschreitet.

[2]) Vergl. S. 18 bei „Einstellungsgeschwindigkeit". Plausibel bleibt allerdings auch dann die Vermittlung z. B. der Oxydation durch ein (in der Anode gelöstes oder sie überziehendes) Oxyd des Anodenmetalls von weit geringerm Oxydationspotential als O_2 (denn nur dann kann es bei dem vorausgesetzten Potential in genügender Menge entstehen).

kathodische StSpK, wie Tabelle 15 zeigt[1]), die ich aus bestimmten Gründen erst später bringe.

8. Erfolgt die Reaktion $2J' + 2(+) \rightleftarrows J_2$ auf einem Umweg?

Noch andere Umwege sind bei der Rk Jod-Jodion möglich. Da Bray[2]) es wahrscheinlich machen konnte, dass Jodion durch sauerstoffhaltige Oxydationsmittel stets zuerst zu Hypojodit oxydiert wird, liegt der Gedanke nahe, dass dies auch elektrolytisch geschieht und entsprechend nicht J_2 reduziert wird, sondern die sich aus ihm nachbildende unterjodige Säure. Verläuft dabei die Rk $J' + H^{\cdot} + HJO \rightleftarrows J_2 + H_2O$ messbar langsam, so muss ebenfalls die Säure-Kz von Einfluss sein, und zwar in erster Linie auf die anodischen Ströme. Aber auch dort wurde solcher Einfluss nicht beobachtet[3]). Die kathodische StSpK müsste in diesem Falle hauptsächlich so deformiert sein, dass der Grenzstrom zu klein wäre, nicht völliger Verarmung des Jods entspräche. Dagegen und für völlige Verarmung spricht folgendes:

1. die Seite 18—20 genannten Zuckungen der Stromstärke, bzw. Spannung.

2. Der kathodische Grenzstrom müsste entgegen der Beobachtung von der KJ-Kz abhängen.

3. Dass aus dem Verhältnis des anodischen zum kathodischen Grenzstrom ein Wert von Q berechnet werden konnte, mit dem sich, wie sich zeigen wird, die StSpKn vorzüglich darstellen lassen[4]), spricht sehr dafür, dass beide Grenzströme völliger Verarmung an Jod, bzw. Jodid entsprechen.

Geht dem kathodischen Vorgang eine chemische Rk voraus, so folgt höchst wahrscheinlich dem anodischen Vorgang dieselbe Rk in umgekehrter Richtung und umgekehrt, und wenn sie im einen Sinne so langsam verläuft, dass Überspannung entsteht, so wird sie es auch im andern Sinne tun. Die Gründe also, die gegen einen zu kleinen Grenzstrom auf der einen Seite sprechen, machen auch einen zu raschen Anstieg der (wirklichen Elektroden-) Spannung mit dem relativen Strom auf der andern Seite unwahrscheinlich. Folglich wird

---

[1]) Für platiniertes *Pt*; die Versuche mit blankem *Pt* werden demnächst veröffentlicht.

[2]) Diese Zeitschr. **54**, 467 (1906).

[3]) Der in Tabelle 40 zu sehende Einfluss der Säurekz wird dort anders erklärt.

[4]) Die anodischen Spannungen, auf die nach S. 32 der Wert von Q den grössten Einfluss hat, stimmen sogar, was am meisten beweist, meist nach Abzug der blossen Korrektion Iw_0 gut mit der Berechnung, wie schon Tabelle 3 zeigt.

der beobachtete Überschuss von $\varepsilon - Iw_0$ über $\varepsilon_{ber.}$ nur ein scheinbarer und keine Überspannung sein.

Ausser diesen Gründen sprechen noch andere gegen Überspannung. In den Fällen, wo solche durch bisherige Untersuchungen bewiesen oder wahrscheinlich gemacht ist, wird wohl nirgends, auch nicht, wenn gerührt wird, so schnell konstante Spannung erreicht, wie bei meinen Versuchen nach Seite 17 fast immer. Oft ist auch eine scheinbar stationäre Spannung von der Vorgeschichte abhängig, während bei mir stets, was namentlich in der „neuen Versuchsreihe" oft geprüft wurde, von beiden Seiten dieselbe Spannung erreicht wurde.

Schwer vereinbar mit der Annahme einer die Beobachtungen beeinflussenden chemischen Rk ist auch der Umstand, dass die Abweichungen am blanken Platin nur wenig grösser sind als am platinierten. Da die chemische RG der wahren Oberfläche proportional sein muss (denn die Dicke der Rk-Schicht ist jedenfalls klein gegen die Unebenheiten), und auch der vergiftete *Pt*-Schwamm die Oberfläche sicher stark vergrössert, so müssten auf „chemischer Polarisation" beruhende Abweichungen, die am platinierten *Pt* noch klein wären, am blanken weit mehr hervortreten.

Mit einiger Wahrscheinlichkeit spricht auch die Form der Abweichungen gegen eine dem elektrischen Vorgang folgende langsame Rk. Nach jeder Berechnungsart scheint für diesen Fall, solange keine Verarmung auftritt, eine Formel $\varepsilon = b \log(1 + \beta I)$ (ε die Polarisation), die ja auch wiederholt bestätigt wurde[1]), wenigstens annähernd herauszukommen, so dass die Kurven der Fig. 2 typisch für den Einfluss von chemischer Polarisation bei gleichzeitiger Verarmung sind. Nach dieser Formel steigt die Polarisation stets schwächer als proportional I, während die Kz-Polarisation bei der Annäherung an Verarmungstellen stärker als proportional der Stromstärke steigt. Daher muss, wenn $\varepsilon_{ber.}$ die Kz-Polarisation bezeichnet, $\frac{\varepsilon_{beob.}}{\varepsilon_{ber.}}$ ($\varepsilon_{beob.}$ wenn nötig nach Abzug von Iw_0) dort mit der Stromstärke abnehmen, wo die Kurve gegen die ε-Achse konkav ist. Tatsächlich steigt aber dieser Quotient fast immer bei Annäherung an den kathodischen Grenzstrom, wie auch der Versuch G 13 (Tabelle 3, vorletzte Spalte) zeigt. Wo auf der anodischen Seite der Wendepunkt überschritten wird, ist die Berechnung von ε zu ungenau, um einen sichern Schluss in dem fraglichen Sinne zu ziehen,

---

[1]) In Fällen, wo 1 nicht gegen βI zu vernachlässigen ist, sowie für anodische Vorgänge, ist die bis jetzt einzige Bestätigung der von Haber und Russ (S. 294—325) untersuchte Vorgang Chinon $\rightleftarrows$ Hydrochinon.

doch neigt auch dann der genannte Quotient zur Zunahme statt der im Falle von Überspannung zu erwartenden Abnahme.

Der durch die letzten Ausführungen noch nicht ganz bewiesene Schluss, dass keine Überspannung besteht, erhält seine stärkste Stütze dadurch, dass sich die scheinbaren Überspannungen sehr gut auf andere Weise erklären lassen und nach Anbringung einer nur von einer einzigen Variabeln abhängigen Korrektion fast immer bis auf die Beobachtungsfehler verschwinden.

Damit ist also fast bewiesen, dass der Vorgang $J_2 \rightleftarrows J'$ am platinierten Platin nicht auf dem Umweg über eine chemische Rk verläuft, die im Vergleich zur Diffusion messbare Zeit erfordert, und dass auch der notwendige Teilvorgang $J_2 \rightleftarrows 2J$ [vgl. Seite 39, Fussn. [1]] schnell gegenüber der Diffusion erfolgt. Nicht bewiesen ist, dass überhaupt kein Umweg gemacht wird, aber solange nicht das Gegenteil sehr wahrscheinlich gemacht ist, wird man an der bei weitem einfachsten Annahme festhalten, dass eine einfache Auf-, bzw. Entladung ohne Vermittlung eines noch andere Elemente als Jod enthaltenden Stoffs erfolgt[1]).

Wovon hängt der scheinbare Widerstand zwischen Hilfs- und Beobachtungselektrode ab?

1. Theoretische Ableitung einer Beziehung.

Auf den Weg, in dem ich die wahrscheinlichste Lösung sehe[2]), kam ich durch die Beobachtung, dass sich bei der anodischen Jodabscheidung zuerst die Ränder der BE überzogen, wobei die Spannung langsam stieg, erst zuletzt auch die Mitte, worauf die Spannung rapide stieg. Das zeigt, dass an den Rändern die relative Stromdichte[3]) und die Polarisation grösser als in der Mitte sind. Das ist auch zu erwarten, da sich die von den Rändern ausgehenden Stromlinien weiter im Elektrolyten ausbreiten können und daher im weitern Verlauf

---

[1]) Dabei sind die Herstellung des J_3'- und Hydratationsgleichgewichts als ausserhalb der eigentlichen Rk $J_2 \rightleftarrows J'$ stehend nicht berücksichtigt. Doch können J_2 und J' auch beim elektrischen Vorgang hydratisiert sein. Es ist ferner nicht ganz ausgeschlossen, dass J_2 gleichzeitig gespalten und aufgeladen wird, dass $2J'$ gleichzeitig entladen und vereinigt werden.

[2]) Eine andere Erklärungsmöglichkeit auch für platiniertes *Pt* werde ich beim Bericht über die Versuche an blankem Platin bringen.

[3]) d. h. das für die Jodabscheidung massgebende Verhältnis der Stromdichte an irgend einem Punkt zur Grenzstromdichte an demselben Punkt, die ja wegen Ungleichförmigkeit der Diffusionsbedingungen verschieden sein wird. Die relative Stromdichte an irgend einem Punkt der BE bestimmt vollständig die Jod- und Jodid-Kz an demselben Punkt.

weniger Potentialabfall erleiden als die von der Mitte ausgehenden; da aber der gesamte Potentialabfall auf allen Wegen gleich sein muss, bleibt auf den vom Rand ausgehenden Stromlinien mehr für die Summe von Potentialsprung und Spannungsabfall in der Nähe der Elektrode übrig als auf den von der Mitte ausgehenden, und dieser Unterschied wird sich auf folgende Weise zwischen beide Summanden verteilen (dasselbe findet man durch Betrachtung der Flächen gleichen Potentials):

Am einfachsten ist die Sache für folgende beiden Grenzfälle: 1. Das Elektrodenpotential ist im Bereich der an verschiedenen Stellen herrschenden Stromdichten praktisch unabhängig von der Stromdichte, die BE ist durch eine gewisse Stromsteigerung nicht weiter polarisierbar. Dann ist die Stromverteilung allein durch die geometrischen Verhältnisse (und eventuell Diffusionsbedingungen) bestimmt, die Unterschiede der Stromdichte am grössten, aber das Potential überall konstant, also gleichgültig, zwischen welcher Stelle und der HE man es misst. 2. Die Stromdichte ist im Bereich der an verschiedenen Stellen herrschenden Potentiale unabhängig vom Potential, wie bei Grenzströmen, die BE für weitere Stromsteigerung „unendlich“ stark polarisierbar. Dann ist die (relative oder absolute, je nachdem Diffusion massgebend oder gleichgültig ist) Stromdichte überall gleich, aber das Potential weist die grössten Unterschiede auf, entsprechend dem verschiedenen Spannungsabfall auf verschiedenen Stromlinien, der hier nicht mehr durch ungleiche Stromdichte an der Elektrode ausgeglichen werden kann.

Zwischen diesen Fällen liegen alle wirklichen, und da sind Stromdichte und Potential beide ungleich verteilt. Auch Ungleichförmigkeit der Diffusionsbedingungen (vgl. unten) muss, wo es auf Diffusion ankommt, die Verteilung der verfügbaren Spannung zwischen Potentialsprung und Spannungsabfall in der Nähe beeinflussen; wo sie besonders günstig sind (δ sehr klein), ist die Stromdichte, also auch der Spannungsabfall Iw grösser, daher bleibt für den Potentialsprung an der Elektrode weniger übrig, und dementsprechend ist auch der relative Strom kleiner.

Es ist also ein Unterschied, ob man die HE am Rand oder vor der Mitte der BE so nahe an diese bringt, dass in beiden Fällen ein Potentialabfall in der Lösung nicht eintritt. Hat man sie z. B. in der Nähe des Randes, und besteht, wie bei mir, schon bis dort ein Potentialabfall, so misst man ausser diesem und dem gesuchten Unterschied der Potentialsprünge an der HE und der Stelle der BE, wo die mittlere Stromdichte (nämlich das allein messbare Verhältnis der Gesamtstromstärke zur Elektrodenfläche) herrscht, noch den Spannungsabfall in einer dicht vor der BE parallel zu dieser gedachten Linie. Dieser

Zuwachs ist, wie aus der Betrachtung der Grenzfälle folgt, umso grösser, je polarisierbarer die Elektrode an der Stelle der StSpK ist, an der man sich befindet. Genauere Formulierung führt zu folgendem: Markiere ich auf der StSpK den Punkt, der an der Stelle der BE realisiert ist, wo Stromdichte und Spannung den grössten Wert haben, und den Punkt, wo sie den kleinsten Wert haben, und unterscheiden sich beide Punkte um $\Delta\varepsilon$ in der Polarisation und um $\Delta\Sigma$ in der Stromdichte, so ist die „Polarisierbarkeit", auf die es hier ankommt, $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\Sigma}$. Wenn dieser Quotient zwischen den beiden Punkten der StSpK konstant ist, die Kurve zwischen ihnen ihre Richtung nicht merklich ändert (das wird ausser dicht am Grenzstrom immer mit genügender Annäherung der Fall sein), so lässt sich der Differenzenquotient durch den Differentialquotienten ersetzen; ich will $\frac{d\varepsilon}{dI}$ als „Polarisierbarkeit"[1]) mit p bezeichnen. Dann gilt theoretisch der Satz: Bei gegebener Anordnung (wozu die Wahl der BE mitgerechnet ist) und Leitfähigkeit der Lösung ist $\Delta\varepsilon/I$ eine Funktion von p allein[2]). Einen strengen Beweis dafür habe ich nicht ableiten können, doch machen es Betrachtungen wie folgende hinreichend plausibel:

Verdopple ich die Stromstärke, so wird sich auch die Stromdichte zwischen irgend zwei Punkten der Lösung dann verdoppeln, wenn dadurch ein Gleichgewichtszustand der Potentiale eintritt. Es verdoppelt sich die Potentialdifferenz zwischen irgend zwei Punkten des Elektrolyten, weil $\Sigma . w$[3]) zwischen ihnen verdoppelt ist, also auch die Abweichung des Potentialsprungs an irgend einer Stelle der Elektrode vom Mittelwert; das ist aber, da auch jedes $\Delta\Sigma$ verdoppelt ist, nur dann ein Gleichgewichtszustand, wenn $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\Sigma}$, somit p, unverändert ist. Kurz, bei ungeändertem p ist $\Delta\varepsilon$ gleichzeitig mit I verdoppelt und, wie man leicht sieht, überhaupt proportional I, hängt aber sonst nicht von I ab, und auch nicht von ε, denn man kann sich die Polarisation überall um denselben Betrag geändert denken, ohne dass sich, wenn man nur für konstanten Strom sorgt, sonst etwas ändert. Das ist mit andern Worten

---

[1]) Da es sich um stationäre Zustände handelt, hat sie nichts mit der Zeit zu tun. I ist wieder die Stromstärke, also $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\Sigma} = pF$.

[2]) Ist δ etwas oder sehr ungleichförmig, so wird die Funktion im Falle reiner Kz-Polarisation eine etwas oder beträchtlich andere sein, als wenn die Kz-Polarisation hinter der übrigen zurücktritt.

[3]) w ist hier der Widerstand einer Säule vom Querschnitt 1 zwischen den beiden Punkten.

der oben ausgesprochene Satz. Für veränderliche Leitfähigkeit erweitert er sich dahin, dass $\frac{\lambda \Delta \varepsilon}{I}$ eine Funktion von λp allein ist. Da $\Delta \varepsilon$ mit zunehmender Leitfähigkeit abnehmen muss (ist sie unendlich, so können ja überhaupt keine Potentialunterschiede in der Lösung bestehen, also auch keine örtlichen Unterschiede des Elektrodenpotentials), so muss die Funktion ihrem Argument schwächer als proportional sein.

Fasse ich nun als $\Delta \varepsilon$ den gesamten Spannungsabfall von der HE bis unmittelbar vor die Stelle der BE, wo die mittlere Stromdichte herrscht, zusammen, so wird:

$$\Delta \varepsilon = I w_0 + {}^I/_\lambda \cdot f(\lambda p),$$

wo f eine Funktion des eingeklammerten Ausdrucks (nicht ganz dieselbe wie vorhin) bedeutet. Den Faktor von I bezeichne ich als den (gesamten) scheinbaren Widerstand w:

$$w = w_0 + {}^1/_\lambda . f(\lambda p), \tag{20}$$

und der auf die Leitfähigkeit reiner normaler KCl-Lösung reduzierte scheinbare Widerstand $w_1 = \lambda w$ wird $w_1 = w_{01} + f(\lambda p)$.

2. Auswertung dieser Beziehung aus den Versuchen[1]).

Diese Darstellung hat sich ziemlich gut bestätigt. Von nun ab definiere ich $\frac{\varepsilon_{\text{beob.}} - \varepsilon_{\text{ber.}}}{I}$ als scheinbaren Widerstand w, gleichgültig ob die hier gegebene Deutung richtig ist. w_{01} sollte für eine bestimmte BE und HE konstant sein, war es aber (woraus sich das ergibt, siehe unten) nicht ganz, vermutlich wegen Änderungen in der Stellung und Beschaffenheit[2]) der BE und HE. Es war nun rechnerisch bequemer und für die Korrektion der beobachteten Spannung ziemlich gleichgültig, die Funktion f proportional w_{01} zu setzen. Ferner konnte in der doch nur ungenau zu ermittelnden Funktion die wenig wechselnde Leitfähigkeit weggelassen werden, und dann lautet die Formel:

$$w = w_0 [1 + \varphi(p)] \quad \text{oder:} \quad w_1 = w_{01} [1 + \varphi(p)]. \tag{21}$$

Die Funktion φ wird mit ihrem Argument Null, wie aus dem Grenzfall der Polarisierbarkeit Null folgt. w_0 ist damit als scheinbarer Widerstand für $p = 0$ definiert.

Früher nannte ich w_0 den mit Wechselstrom bestimmten scheinbaren Widerstand. Beide Definitionen stimmen aber überein, denn w war dann fast gleich dem mit Wechselstrom bestimmten Wert,

[1]) Bezeichnungen siehe S. 25, 32 unten und im Verzeichnis am Anfang.

[2]) Ich meine damit namentlich Loslösung von Isoliermasse am Rand und Wiederherstellung, Entstehung schlecht leitender Stellen, neue Platinierung.

wenn p sehr klein war. In der Tat muss für Wechselstrom die Polarisierbarkeit praktisch gleich Null gesetzt werden, denn hier kommt nicht die stationäre Polarisation durch einen gleich starken Gleichstrom, sondern die viel kleinere in Betracht, die während eines Stromstosses tatsächlich erreicht wird.

Kleine Unterschiede wurden auch hier beobachtet: das von der Leitfähigkeit unabhängige mit w_{01} proportionale Abzweigverhältnis, das ich Seite 34 b nannte, hatte im gleichen Volumen verschiedener Lösungen an der „grossen" platinierten BE folgende Werte (ganze Brücke = 10):

s =	300	100	1
j =	ca. 50	3	0·3
b =	4·57	4·63	4·70

Systematischer wurde dieser Einfluss in der „neuen Versuchsreihe" an der „kleinen" platinierten BE untersucht. Zu einer norm. KCl-Lösung wurden unter Konstanthaltung des Volumens steigende Mengen einer gleich gut leitenden[1]) Lösung zugefügt, die KJ und J_2 im Verhältnis 4 : 1 enthielt, also etwa halb mit Jod gesättigt war. Es fand sich:

j =	0·9	4·5	16	47	100
b =	6·36	6·285	6·26	6·23	6·21

In diesen Lösungen ist p_0, d. h. $\frac{d\varepsilon}{dI}$ für $I = 0$, bei höherer Kz umgekehrt proportional der Kz, bei kleinerer wegen der Dissociation von J_3' schwächer zunehmend. Es gilt ziemlich genau $b = 6{\cdot}18 + \text{konst.} \sqrt{p_0}$.

Also schon für Wechselstrom ist ceteris paribus der scheinbare Widerstand um so grösser, je polarisierbarer die Lösung ist[2]); doch sind die Unterschiede zu klein, um für die Messung von w_0 in Betracht zu kommen. Viel stärker hängt w im stationären Zustand, wie er bei den StSpK-Versuchen besteht, von der Polarisierbarkeit p ab; als Beispiel diene der S. 33 mitgeteilte Versuch G 13[3]):

p =	0[4])	10	20	90	140	260	500
w =	4·7	5·05	5·6	7·6	9·3	14	20

So wie hier habe ich aus allen Versuchen die zusammengehörigen Werte von w und p berechnet[5]). Aus jedem Versuch mit der „grossen"

[1]) Daher konnte die Änderung von b nicht etwa doch auf Änderung der Leitfähigkeit beruhen.

[2]) Nach meiner hier dargelegten Auffassung erstreckt sich dieser Einfluss der Polarisierbarkeit auf die Spannungsverteilung im Elektrolyten, ist also nicht mit dem Einfluss zu grosser Polarisation auf Schärfe und Lage des Minimums bei Widerstandsmessungen mit Wechselstrom zu verwechseln.

[3]) Wo mehrere Beobachtungen mit nahezu gleichem p gemacht sind, ist das Mittel genommen.

[4]) D. h. das zugehörige w ist mit Wechselstrom bestimmt.

[5]) p teils aus einer durch Differenzieren der Stromspannungsformel gewonne-

BE wurden danach Werte von $\Delta w / \Delta p$ abgeleitet, und bei Zusammenstellung aller dieser Zahlen zeigte sich trotz erheblicher Schwankungen, dass $\Delta w / \Delta p$ bei Verdoppelung von p immer um den gleichen Betrag abnahm. Daraus folgt durch „Integration" eine Beziehung $w = w_0 + a p (1 - b \log p)$, in der a und b bekannt sind. Weitere Bearbeitung des Materials ergab dann w_0 für jeden Versuch unabhängig von den Bestimmungen mit Wechselstrom[1]) und die Formel für die grosse BE (1·5 qcm):

$$w = w_0 \left[1 + 0{\cdot}04\, p\, (1 - 0{\cdot}22 \log p)\right]. \qquad (21a)$$

Die Funktion φ von Gleichung 21 hat also hier den Wert:

$$0{\cdot}04\, p\, (1 - 0{\cdot}22 \log p).$$

Bei der „kleinen" BE waren die Beobachtungen der alten Versuchsreihe nicht zahlreich genug für diese Methode; hier fand sich auf andere Art die Interpolationsformel:

$$w = w_0 \left(1 + \frac{p}{100} \cdot \frac{1{\cdot}7 + 0{\cdot}09\, p}{1 + 0{\cdot}2\, p}\right) = w_0 \left(1{\cdot}06 + 0{\cdot}0045\, p - \frac{0{\cdot}3}{p + 5}\right). \qquad (21b)$$

In Fig. 3 ist für die grosse BE p selbst Abszisse, für die kleine p dividiert durch 3·6, das Verhältnis der a_r-Werte an beiden Elektroden; das sind die eigentlich vergleichbaren p-Werte[2]). Ordinaten sind die Funktionen φ; nach Addition von 1 geben sie das Verhältnis w / w_0 an, in dem der scheinbare Widerstand gegenüber dem mit Wechselstrom bestimmten gesteigert ist.

Bei der neuen Versuchsreihe [„kleine" BE von 0·33 qcm[3])] wurden die Werte von $\frac{w - w_0}{w_0}$, die S. 60 als $\varphi(p)$, hier einfach als φ bezeichnet werden, durch die aus der Interpolationsformel 21b folgenden φ-Werte dividiert; der Quotient zeigte keinen erkennbaren Gang

---

nen, die Kurven für $\frac{\varepsilon_2}{ij}$ bzw. $\frac{\varepsilon}{ij}$ (siehe S. 31) benutzenden Formel, teils, wenn p in einem gewissen Intervall hinreichend konstant war, als Differenzenquotienten, und zwar mit Benutzung der berechneten Spannungen (doch würde Benutzung der beobachteten Spannungen das Bild nur unwesentlich verschieben).

[1]) Wie gut die so extrapolierten Werte von w_0 mit den mit Wechselstrom bestimmten übereinstimmen, siehe unten Tabelle 15—30 und 33—40.

[2]) Denn an derselben Stelle der StSpK (bei gleichem i) in derselben Lösung verhalten sich an verschiedenen Elektroden die Stromstärken ebenso, daher die p-Werte umgekehrt wie die Grenzströme, also auch umgekehrt wie die Werte von a. Deren mittleres Verhältnis an verschiedenen Elektroden ist das der a_r-Werte.

[3]) Es ist ein anderes Blech als die kleine BE der alten Versuchsreihe von 0·35 qcm.

mit p und war im Mittel 1·4. Also gilt für diese BE hinreichend genau die Interpolationsformel:

$$w = w_0\left(1{\cdot}084 + 0{\cdot}0062\,p - \frac{0{\cdot}42}{p+5}\right). \tag{21c}$$

Die Kurve dafür fällt innerhalb der Beobachtungsfehler[1]) mit der Kurve für die grosse BE (Fig. 3) zusammen.

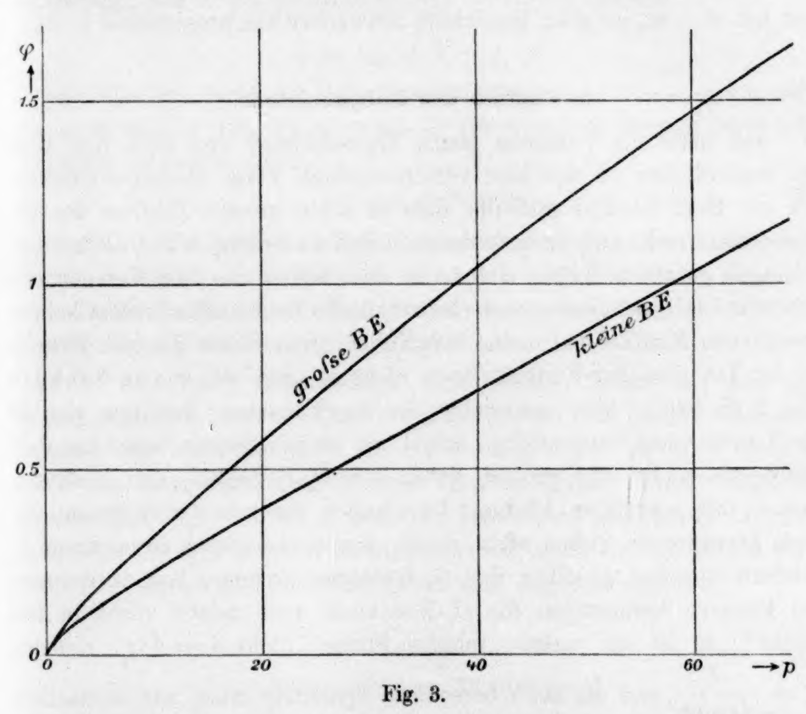


Fig. 3.

Die spezielle Form (sie könnte auch für alle BEn dieselbe sein) und die Zahlenkoeffizienten der Interpolationsformeln, namentlich 21 b und c, sind ziemlich willkürlich und würden wesentlich anders ausfallen, wenn man den Beobachtungen, aus denen die Formeln abgeleitet sind, andere Gewichte beilegte, als geschehen ist[2]). Es sind auch Anzeichen

[1]) Diese machen sich bei der Berechnung von w aus den verglichen mit ihren unregelmässigen Schwankungen nicht sehr grossen Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Spannung natürlich weit stärker bemerkbar, als sie bei den direkt beobachteten Grössen sind; namentlich gilt das für die Berechnung von φ, für das ja die noch kleinern Differenzen zwischen $\varepsilon_{\text{ber.}}$ und $\varepsilon - Iw_0$ massgebend sind.

[2]) Schon dann wären wohl merklich andere Koeffizienten herausgekommen, wenn ich die Berechnung der Interpolationsformeln wiederholt hätte, nachdem ich

dafür vorhanden, dass für sehr grosse p, bei denen keine genauen Beobachtungen mehr möglich sind, die Formeln 21b und 21c zu grosse φ-Werte ergeben, dass sich vielmehr die richtigen Kurven ähnlich wie Kurve 1 noch weiter gegen die p-Achse neigen[1]). Völlig sichergestellt ist aber der Krümmungssinn der Kurven, nämlich dass, wie Seite 60 theoretisch gefordert wurde, w erst stärker, dann schwächer mit wachsendem p zunimmt, oder dass die Funktion φ (bzw. w', womit ich $w - w_0 = \varphi w_0$ bezeichne) schwächer als proportional p ist.

3. Einfluss des Luftsauerstoffs.

Ich hatte die Versuche längst abgeschlossen und auch den Text im wesentlichen in der hier veröffentlichten Form niedergeschrieben, als mir Herr Sackur mitteilte, dass er einen grossen Einfluss des gelösten Sauerstoffs auf die kathodische StSpK in neutralen Jod-Jodkaliumlösungen gefunden hat[2]). Ich hatte zwar schon aus dem Versuch C 4 (Tabelle 14) geschlossen, dass elektrolytische Sauerstoffreduktion keinen merklichen Einfluss auf meine StSpKn hat (und dieser Versuch beweist in der Tat, dass der Einfluss lange nicht so gross ist, wie in Sackurs Fig. 2 [S. 643]), aber angesichts des Sackurschen Resultats war er doch nicht ganz einwandsfrei, zumal ich gerade damals bemerkte, dass schon ein nicht sehr grosser Anteil von O_2-Reduktion das Ansteigen von w mit p erklären könnte. Ist nämlich der von der Diffusion des Jods herrührende Strom nicht gleich dem beobachteten Grenzstrom I_1, sondern um den Anteil x der O_2-Reduktion kleiner, kommt dagegen bei kleinern Spannungen die O_2-Reduktion auch relativ nicht in Betracht[3]), so ist der wahre „relative Strom" nicht $i = I/I_1$, sondern $i_k = \frac{I}{I_1 - x}$, und die aus i berechnete Spannung muss, wie beobachtet, kleiner sein, als die beobachtete vermindert um Iw_0. Sogar quantitativ

---

die meisten Versuche nochmals nachgerechnet, und sich dabei mancher Einzelwert von w teils durch Beseitigung von Rechenfehlern, teils durch genauere Rechnung geändert hatte. Für die Korrektion der Spannungen würde das alles trotzdem wenig ausmachen.

[1]) Auch Formel 21a kann nicht für beliebig hohes p gelten, weil nach ihr w mit steigendem p wieder abnehmen würde, was nicht den Tatsachen entsprechen kann.

[2]) Die Arbeit erschien etwas später (X).

[3]) Das ist zu erwarten, wenn man sich hinsichtlich der O_2-Reduktion noch unterhalb des Wendepunktes (Fig. 2), des „Depolarisationspotentials" [vgl. S. 35[3]) und Weigert (XIII)] befindet.

kommt etwa das vorhin aufgestellte Gesetz heraus. Es ist $i_k = \frac{I}{I_1 - x} = \frac{i}{1 - x/I_1}$. Ist x klein gegen I_1, so gilt die Annäherung $i_k = i(1 + x/I_1) = i + x\,i/I_1$. Verläuft die Kurve zwischen i und i_k hinreichend linear, so übertrifft die zu i_k gehörige Polarisation ε_k die zu i gehörige Polarisation $\varepsilon_{\text{ber.}}$ um $x\frac{i}{I_1}\frac{d\varepsilon}{di} = x\frac{I}{I_1}\frac{d\varepsilon}{dI} = x.I/I_1.p$, also:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{ber.}} + I.x/I_1.p.$$

Vergleiche ich damit die Definitionsgleichung $\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}} + Iw$, oder, da $\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{beob.}} - Iw_0$ ist, $\varepsilon_k = \varepsilon_{\text{ber.}} + I(w - w_0)$, so werden beide Gleichungen identisch, wenn:

$$w - w_0 = x/I_1.p. \tag{22}$$

In der Tat habe ich eine wenn auch nicht genaue, so doch annähernde Proportionalität von $w - w_0$ $(= w')$ mit p gefunden (siehe Fig. 3).

Daher nahm ich die Versuche nochmals auf, um den möglichen Betrag der O_2-Reduktion zu ermitteln[1]).

1. Aus frisch ausgekochter KCl-Lösung, festem KJ und ganz wenig Salzsäure und Jodlösung[2]) wurde zweimal eine Lösung zusammengesetzt, die norm. an KCl, 40 mln an KJ, 1 mln an HCl und, wie eine allerdings nicht sehr genaue Titration ergab, einmal 0·016, das andere Mal 0·010 mln an J_2 war. Die Einstellung der Ströme (Abzweigmethode) erfolgte langsam und schwankend, doch als von beiden Seiten ungefähr erreichte Mittelwerte lassen sich folgende angeben:

Tabelle 5.

Kleine platinierte BE (0·33 qcm).

	$\varepsilon =$	— 0·11	— 0·14	— 0·18	— 0·22 Volt	Aus j berechneter Grenzstrom
Versuch F 5:	$I =$	— 5·5	— 6·5	— 8	— 10.10⁻⁶ Amp.	4·2.10⁻⁶ Amp.
„ F 8:	$I =$		— 4·6		— 5·5 „ „	2·6 „ „

Stand auch über der Lösung etwa das doppelte (also ein zur Sättigung ausreichendes) Luftvolumen, so hatte sie sich doch in der kurzen Zeit zwischen ihrer Herstellung und diesen Beobachtungen sicher noch nicht mit Luft gesättigt; als nun Luft durchgeleitet wurde, also die

[1]) An diese Versuche schliesst sich die bereits mehrfach genannte „neue Versuchsreihe“ an.

[2]) Dadurch wurde bequemer ein definiertes Potential erreicht, als wenn ich eigens für diesen Zweck eine sonst überflüssige konstante Elektrode hergestellt hätte.

O_2-Kz sicher stieg, stieg trotzdem bei konstanter Polarisation die Stromstärke innerhalb einer halben Stunde nicht[1]). Entweder ist also der nicht zur Jodreduktion dienende Stromanteil überhaupt nicht auf O_2-Reduktion zu schieben[2]), oder die Geschwindigkeit dieser Rk hängt nicht von der O_2-Kz in der Lösung ab[3]). Jedenfalls kann man annehmen, dass dieser Anteil auch bei Sättigung mit Luft nicht grösser ist (Bestätigung siehe die Bemerkungen nach Tabelle 7), und dann gestatten diese Versuche folgenden Schluss:

Das Potential ist hier wegen der minimalen Jod-Kz etwas kathodischer[4]), als wenn bei den sonstigen Versuchen die gleiche Polarisation herrschte, z. B. um etwa 65 MV kathodischer als in der viel untersuchten Lösung mit $s = 40$, $j = 2{\cdot}3$. Da der kathodische Grenzstrom stets bei $-0{\cdot}14$ bis allerhöchstens $-0{\cdot}20$ Volt untersucht wurde, ist der hier bei $-0{\cdot}14$ gefundene Betrag von rund $\mathbf{2{\cdot}10^{-6}}$ Amp. der höchste, der von den an dieser Elektrode beobachteten Grenzströmen vielleicht abzuziehen ist. Er entspricht einer Jod-Kz $j = 0{\cdot}0075$, ist also gegen die mindestens 100 mal so grossen Jod-Kzn der sonstigen Versuche bei allen Folgerungen aus der Grösse des Grenzstroms

[1]) Da die Gelbfärbung nicht sichtbar zurückging, kann auch in Anbetracht möglicher Verdampfung von Jod der nicht auf Jodreduktion fallende Stromanteil relativ nicht beträchtlich gestiegen sein.

[2]) Auf ein Oxydationsmittel ist er jedenfalls zu schieben, da Sackur durch Na_2SO_3 die Abweichung vom horizontalen Verlauf bei $j = 0{\cdot}25$ noch weit kleiner machen konnte, als ich den Betrag der Neben-Rk gefunden habe.

[3]) Davon gibt die Hypothese Rechenschaft, dass die Geschwindigkeit massgebend ist, mit der sich O_2 in der Elektrode auflöst, und dass diese (etwa weil mit chemischer Rk mit dem *Pt* verbunden) äusserst langsam und von der O_2-Kz der Lösung in weiten Grenzen unabhängig erfolgt; die darin enthaltene Annahme, dass der einmal gelöste Sauerstoff ziemlich schnell reduziert und nach Anlegung der zur Erzielung von I_1 nötigen Spannung zunächst aufgebraucht wird, würde zugleich die Langsamkeit erklären, mit der hier und nach S. 17 überhaupt in verdünnten Lösungen der stationäre Zustand erreicht wird.

[4]) Es scheint mir im Zusammenhang mit den Vorschlägen von Luther (siehe Seite 5, Fussnote [2]) zweckmässiger, von zwei Potentialen nicht das derjenigen Elektrode kathodischer zu nennen, die bei Kombination beider zum galvanischen Element Kathode wird, sondern umgekehrt dasjenige, das bei der Elektrolyse von der Kathode angenommen wird. Um Verwirrung zu vermeiden, wird man dann beim galvanischen Element, wie schon jetzt mehr üblich, nicht von der „Anode" und „Kathode", sondern vom „positiven" und „negativen Pol" sprechen; mit diesen Vorzeichen stimmt dann einerseits die von Luther vorgeschlagene Charakterisierung der chemischen Elemente (Edelmetalle elektropositiv, unedle Metalle elektronegativ), anderseits das von Luther für die Potentiale vorgeschlagene, von mir für die „Polarisationen" benutzte Vorzeichen überein.

(z. B. bei der Bestimmung von Q) zu vernachlässigen; ob auch bei der Berechnung der Spannungen, wird Tabelle 8 zeigen. Für die Ströme, die Sackur in jodfreier, lufthaltiger, 0·1-norm. KJ-Lösung fand, gibt er leider keine mit den andern Versuchen vergleichbaren Zahlen an; sind sie mit Kurve 1 seiner Fig. 2 vergleichbar, so sind sie bei einer Polarisation von 0·1—0·35 Volt, also mindestens so kathodischem Potential, wie ich anwandte, von derselben Grössenordnung wie bei mir, dagegen weit kleiner, als der Anstieg der Kurve 1 zwischen 0·15 und 0·35 Volt; ich vermute, wie ich schon an anderer Stelle (IV, S. 323) aussprach, dass Sackurs lufthaltige neutrale Jod-Jodkaliumlösung Jodat enthielt.

2. Ich prüfte, wie genau die Proportionalität zwischen I_1 und j in lufthaltiger Lösung zuträfe. Nach jeder Stromablesung wurde eine Probe titriert und mit an KJ gleich starker (40 mln), entweder fast mit Jod gesättigter oder fast jodfreier Lösung nachgefüllt.

Tabelle 6.

Versuch F 11. BE wie Tabelle 5. $\varepsilon = -0.14$.

j	I_1 (MA)	Temperatur und Rührgeschwindigkeit	$2a = \frac{I_{1\,\text{korr.}}}{j}$ *	$I_{1\,\text{korr.}} - 0.3\,j$
0·028	0·0113	20° $r = 266$	0·395	0·0027
0·0785	0·025	$r = 266$	0·315	0·0012
0·165	0·050	19·8°	0·300	0·000
0·265	0·082	$r = 263$ 20°	0·308	0·0020
0·485	0·144	$r = 259$	0·297	—
0·70	0·211	$r = 259$	0·304	—
0·445	0·139	$r = 248$	0·32?	—
0·055	0·0169	19° $r = 238$	0·320	0·0011
1·85	0·515	19·5°	0·294	—

* Korrigiert auf 20° und die mittlere Rührgeschwindigkeit dieses Versuchs 260.

Das Mittel des j proportionalen Anteils ist 0·30 j; $I_1 - 0.3\,j$ stellt daher den übrigen, vielleicht auf O_2-Reduktion fallenden Stromanteil dar. Das Mittel mit Berücksichtigung des wechselnden Gewichts der Zahlen ist wieder rund $2 \cdot 10^{-6}$ Amp.

3. In einer Lösung mit $s = 40$, $j = 0.10$, HCl 1 mln wurde die StSpK in dem Gebiet aufgenommen, wo der kathodische Grenzstrom

erreicht sein sollte. Hier war die Einstellung schon schneller und sicherer, als bei Tabelle 5.

Tabelle 7.

Versuch F 6. BE wie Tabelle 5.

ε =	− 0·085	− 0·11	− 0·14	− 0·17	− 0·20	− 0·22	− 0·25 V.
I^* =	− 28·7	− 28·8	− 29·8	− 30·1	− 30·5	− 32·2	. 10⁻⁶ A.
			Nächsten Tag:				
I =	− 30·9		− 31·5		− 32·7		− 34·0 . 10⁻⁶ A.

* Korrigiert, meist Mittel aus mehrern Beobachtungen.

Am zweiten Tage waren die Ströme, wie Titration am Schluss zeigte, deshalb etwas höher, weil sich etwas Jod gebildet hatte. Daher war die Lösung höchst wahrscheinlich mindestens am zweiten Tage fast mit Luft gesättigt[1]). Das Ansteigen mit der Spannung ist an beiden Tagen gleich und beträgt zwischen 0·1 und 0·2 Volt rund 2.10^{-6} Amp. Diese Zahl darf man (das Ruhepotential ist hier etwa 30 MV anodischer als in Tabelle 5) als höchstmöglichen Anteil der Nebenreaktion bei den Messungen des Grenzstroms schätzen; sie ist den bisher für diesen Anteil gefundenen Zahlen gleich.

Alle diese Versuche zeigen, dass unter meinen Versuchsbedingungen am gemessenen kathodischen Grenzstrom eine Nebenreaktion, die vielleicht O_2-Reduktion ist, mit einem Betrage beteiligt ist, der an der „kleinen" platinierten BE höchstens 2.10^{-6} Amp. (also an der „grossen" nicht ganz 0·01 MA) ausmacht. Die Stromdichte dieses Anteils ist etwa 6.10^{-6} Amp./qcm und gleich der kathodischen Grenzstromdichte, die eine Jod-Kz gleich 0·0075 mln an J_2 unter denselben Versuchsbedingungen liefert. Die Übereinstimmung dieses Betrages aus den Tabellen 5 bis 7 zeigt, dass die Jod-Kz keinen Einfluss auf ihn hat.

Soll dieser Anteil die Differenzen zwischen $\varepsilon_{\text{ber.}}$ und $\varepsilon_{\text{beob.}} - Iw_0$ erklären, so muss, wenn man umgekehrt, als ich verfuhr, aus I und $\varepsilon_{\text{beob.}} - Iw_0$ den zugehörigen Grenzstrom I_1 berechnet, dieser an der kleinen BE etwa um 0·002 MA, an der grossen rund 0·01 MA kleiner sein, als der beobachtete Grenzstrom.

Da ich bereits bei allen Versuchen w und p zu den einzelnen Beobachtungen ausgerechnet hatte, war es zur Ermittlung von $x = I_{1\text{ber.}} - I_{1\text{beob.}}$ am bequemsten, Gleichung 22 zu benutzen[2]). Tabelle 8

[1]) Die Auflösung des Sauerstoffs erfolgt bekanntlich schneller als seine Rk mit KJ. Ferner schieden die mit ausgekochtem Wasser hergestellten Lösungen bisweilen schon am nächsten Tag beim Erwärmen auf 20° Luft aus.

[2]) Diese Gleichung gilt natürlich nicht mehr bei Annäherung an I_1, sondern

enthält für jeden der nachher ausführlicher angeführten Versuche den Wert von x/I_1, berechnet als rohen Mittelwert von $\frac{w-w_0}{p}$ [1], sowie x selbst in MA (von beiden ist das Hundertfache angegeben).

Ich überzeugte mich an einigen Beispielen, dass bei direkter Berechnung von x ungefähr dieselben Zahlen herauskommen. Die Tabelle 8 zeigt, dass x viel grösser ist, als sich durch den Anteil der Neben-Rk erklären liesse, denn dann dürfte 100 x an der grossen BE höchstens 1, an der kleinen höchstens 0·2 sein. Ferner ist x auch nicht annähernd konstant, sondern wächst mit der Jod-Kz. Es ist aber an sich äusserst unwahrscheinlich und schwer mit der Konstanz von x aus den Tabellen 5—7 vereinbar, dass die Neben-Rk durch das (noch dazu bei der Messung des Grenzstroms an der BE äusserst verdünnte) Jod so stark, durch Jodion dagegen nicht[2]) beschleunigt wird.

Man könnte auch vermuten, dass der Grenzstrom um einen Betrag zu gross gefunden wurde, der der Abscheidung des nach S. 17 bisweilen gelösten Platins entspricht, und damit könnte man in der Tat erklären, dass x mit der Jod-Kz steigt, deren Erhöhung natürlich die Auflösung des *Pt* begünstigt; aber da der *Pt*-Gehalt ganz wesentlich von der Dauer der vorangegangenen Berührung abhängt, und diese äusserst verschieden war, hätte dann lange nicht mit so grosser Annäherung eine Beziehung zwischen w und p allein gefunden werden können. Höchstens da, wo nach Tabelle 8 abweichend von dieser Beziehung x/I_1 viel grösser als sonst gefunden wurde, ist ein Anteil von *Pt*-Reduktion nicht ganz unwahrscheinlich; aber das sind meist Ver-

---

der berechnete Grenzstrom nähert sich dort dem beobachteten, auch wenn w weiter linear mit p wächst. Rechnerisch kommt das dadurch heraus, dass hier nicht mehr, wie bei der Ableitung der Gleichung vorausgesetzt wurde, p zwischen i und i_k als konstant betrachtet werden darf; genauere Rechnung zeigt, dass, lineare Beziehung zwischen p und $w' = w - w_0$ vorausgesetzt, x auf folgende Bruchteile des sonst konstanten Wertes gesunken ist:

	bei i	$= -0{\cdot}8$	$-0{\cdot}9$	$-0{\cdot}95$
KJ in grossem Überschuss über J_2:	auf	0·95	0·88	0·75
$s = 5$, $j = 4$:	auf	0·97	0·92	0·84

Also gilt Gleichung 22 nur zwischen $i = -0{\cdot}9$ bis -1 nicht genügend.

[1]) Die Ergebnisse der erst nach Aufstellung dieser Tabelle vollzogenen Nachrechnung der meisten Versuche sind hier nicht berücksichtigt; dadurch würden sich die gegen Ungenauigkeiten sehr empfindlichen Werte von x/I_1 und x um höchstens etwa ein Drittel ihres Betrages ändern, was für den Zweck dieser Tabelle völlig belanglos ist.

[2]) Letzteres müsste man, wenn die Neben-Rk Ursache des Steigens von w wäre, daraus schliessen, dass x/I_1 in Tabelle 8 nicht erkennbar von s abhängt.

Tabelle 8.

Versuch	s	j	$\frac{100\,x}{I_1}$	$100\,x$
		Grosse platinierte BE (1·5 qcm).		
A 5b	40	1·2	7	4·5
A 7b	40	1	5·5	3·5
A 13a	40	1	4	4·5
A 13b	40	1	8	9
A 13c	40	1	10	13
A 13e	40	0·9	5·5	6
B 15	40	2·2	7	23
B 18b	40	2·5	12	35
B 27	40	9·5	3	35
B 32	5	0·8	2·1	1·7
C 1a	40	9	11	100
C 1b	40	10	8	65
C 2 u. 3b	40	10	9·5	90
C 5	5	0·7	3	1·7
C 8b	40	9·5	9	85
C 14	40	0·7	4·5	3
C 21	100	2·3	6·5	20
C 31	40	2·7	4	12
D 5	100	2·8	4	12
D 10	5	2·3	7	20
D 11	5	4·4	7·5	35
		Kleine platinierte BE (0·35 qcm), alte Versuchsreihe.		
C 9 u. 10	40	9·5	6·5	16
C 17	100	2·3	1·5	0·9
C 24 u. 25	40	2	4	2·5
C 32	40	2·8	4·5	3·5
D 16	100	2·4	6	4·5
E 17	40	2·1	5·5	3
		Kleine platinierte BE (0·33 qcm), neue Versuchsreihe.		
F 10	100	2·8	3	2·5
F 14	40	10	3	9
F 15	5	2·4	5	3·5
F 16	5	4·1	4·5	6
G 13	100	1·1	3·5	1

suche der alten Versuchsreihe mit $s = 40$, j um 10, und bei diesen spricht sehr gegen diese Deutung, dass w nur beim kleinsten p zu gross verglichen mit dem nur ungenau bekannten w_0 ist[1]), bei steigendem p aber viel zu wenig steigt (siehe unten).

[1]) Vergl. S. 112.

Weit konstanter als x ist $\frac{100\,x}{I_1}$, der Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem Grenzstrom in Prozenten des erstern, und das spricht sehr für die Erklärung durch die ungleichförmige Strom- und Potentialverteilung, nach der dieser relative Unterschied annähernd konstant sein muss.

Dass auch er noch beträchtlich schwankt, liegt einmal daran, dass die Zahlen verschiedenen Mittelwerten von p zugehören und auch nach den Formeln 21a bis c x/I_1 von p abhängt (wie die Einzelwerte bestätigen, von denen hier nur das Mittel angegeben ist); mehr noch liegt das Schwanken daran, dass in den alten Versuchsreihen w_0 nicht besonders für jeden Versuch mit Wechselstrom bestimmt ist: da sich nun w_0 leicht durch Verschiebungen von Versuch zu Versuch ändert, lässt sich überall da, wo w relativ nur wenig grösser als w_0 ist, $w - w_0$ und damit x relativ nur sehr ungenau angeben. Auf die Übereinstimmung zwischen berechneter und korrigierter beobachteter Spannung hat diese Fehlerquelle, wie die Tabellen zeigen werden, nur geringen Einfluss. In der neuen Versuchsreihe, wo w_0 jedesmal besonders bestimmt wurde, zeigt Tabelle 8 x/I_1 weit besser konstant.

Wäre der Anteil der Nebenreaktion so gross, wie als Maximum angenommen, so wäre zu erwarten, dass bei den an Jod verdünntesten Lösungen, wo x diesen Betrag nicht mehr sehr übersteigt, x/I_1 grösser als sonst würde. Da dies nicht der Fall ist, scheint der Anteil der Neben-Rk am beobachteten I_1 nicht einmal so gross zu sein, wie er aus den Tabellen 5—7 geschätzt wurde.

Bemerkenswert ist, dass nach Tabelle 8 die berechneten Grenzströme um 3—10% kleiner sind als die beobachteten; also sind die bei einer bestimmten (nicht stark kathodischen) Polarisation gefundenen Ströme 3—10%[1]) kleiner als die mit Hilfe des beobachteten Grenzstroms berechneten.

Folgende Versuche sollten noch die hier aufgestellte Theorie dieser Abweichungen erproben.

4. Versuche mit der Hilfselektrode vor der Beobachtungselektrode.

Bringt man die HE hinreichend nahe vor der BE an, so lässt sich der scheinbare Widerstand verkleinern, wie folgender Versuch B 19 zeigt: Blanke BE (1·6 qcm), $s = 40$, j um 2·3, $i = 0·35$ und 3·5, $p = 4$. Im ganzen sechs Beobachtungen.

HE möglichst dicht vor BE	$w = 1·05$,
HE etwa 3 mm vor BE	$w = 1·6$,
HE neben BE (wie gewöhnlich)	$w = 2·1$.

---

[1]) Bei der neuen Versuchsreihe, wo sie sich am genauesten bestimmen lässt (vergl. diese Seite oben), schwankt die Differenz nur zwischen 3 und 5%.

Im Versuch B 30 (Tabelle 9) ist w im Mittel von zehn Beobachtungen sogar nur 0·55, ein Viertel des gewöhnlichen Werts.

Über die Abhängigkeit des scheinbaren Widerstands von p könnte man folgendes vermuten: In der Mitte der BE ist die (relative) Stromdichte am kleinsten, also die Polarisation kleiner, als der beobachteten mittlern Stromdichte entspricht. Daher muss w um einen mit p wachsenden Betrag kleiner sein, als durch den Spannungsabfall von der HE bis zur nächsten Stelle der BE bedingt ist: w muss mit zunehmendem p abnehmen.

Tabelle 9.

Grosse platinierte BE.

i	Zahl der Beobachtungen	p	w	w ber.*	Differenz
	1. Versuch B 18a.	$s = 40$, j um 2·3.	$HCl = 1$ mln.		
+ 0·5 bis + 3·6	3	3	1·05	2·05	1·0
— 0·30	1	7	1·15	2·25	1·1
— 0·86	1	30	2·45	3·3	0·85
	2. Versuch B 30.	$s = 40$, j um 9.	$HCl = 10$ mln.		
— 0·65 bis + 0·85	10	3·3	0·55	2·0	1·45
— 0·91	1	15	0·7	2·25	1·55
	3. Versuch B 31.	$s = 5$, j um 0·9.	$HCl = 10$ mln.		
— 0·1 bis + 2	6	20	0·70	2·9	2·2
— 0·7 bis — 0·2	3	35	1·45	3·6	2·15

* Für die gewöhnliche Stellung der HE aus der Interpolationsformel 21a, indem für w_{01} 1·92 (siehe unten) gesetzt wurde. Nur für $p = 15$ im Versuch mit $s = 40$, $j = 9$ ist das in diesen Lösungen (siehe unten) beobachtete schwächere Steigen von w mit p zugrunde gelegt.

Die Erwartung bestätigt sich nicht, w nimmt auch hier mit steigendem p zu, und zwar, wie die in der letzten Spalte angegebene, innerhalb eines Versuchs konstante Differenz zeigt, absolut etwa ebenso stark wie sonst. Dafür habe ich keine ganz befriedigende Erklärung. Vielleicht zieht die vor der BE befindliche HE die Stromlinien stark genug auf sich zusammen (vgl. S. 35), um die ohne die HE bestehende Verteilung umzukehren. Ist das der Fall, dann muss die Gegenwart der HE auch in der gewöhnlichen Stellung die Abhängigkeit des scheinbaren Widerstands von p vergrössern.

Trotz der Verkleinerung von w kam die Stellung der HE vor der BE für die weitern Versuche nicht in Betracht, weil w hier sehr stark von kleinen Änderungen der Stellung abhängt, und diese kaum ohne gänzliche Änderung des Apparats genügend hätte fixiert werden können. In der gewohnten Stellung der HE war dagegen, wie ich besonders

feststellte, die beobachtete Spannung wenig empfindlich gegen kleine Verschiebungen der HE.

5. Versuche in halbnormaler Chlorkaliumlösung.

Um den Einfluss der Leitfähigkeit auf w zu ermitteln, wurden Parallelversuche mit platiniertem Pt gemacht, wo einmal normale, das andere Mal halbnormale KCl-Lösung verwandt wurde[1]).

Tabelle 10.

i etwa	Zahl der Beobachtungen	norm. KCl p	norm. KCl w	norm. KCl w ber.*	$^1/_2$-norm. KCl p	$^1/_2$-norm. KCl w	Differenz von w**
1. Versuch D 5/6. Grosse BE. $s = 100$, $j = 2{\cdot}8$. Verhältnis der Leitfähigkeiten 1 : 1·67 gemessen.							
+ 12 bis 0	je 8	2	2·0	2·05	2	3·35	1·35
0 bis — 0·5	je 3	6	2·15	2·3	7	3·55	1·35
— 0·83	je 1	26	2·45	3·3	22	3·65	1·25
— 0·92	je 1	62	2·9	4·8	42	4·4	1·75
2. Versuch C 16/17. Kleine BE. $s = 100$, $j = 2{\cdot}3$. Verhältnis der Leitfähigkeiten 1 : 1·8 geschätzt.							
+ 14 bis 1·7	5 u. 6	7	4·3	4·3	7	7·4	3·1
+ 1 bis 0	je 4	15	4·5	4·5	16	7·7	3·2
0 bis — 0·5	je 3	32	4·9	4·9	35	8·2	3·2
— 0·82	je 1	125	4·6	6·75	105	8·3	4·0
— 0·93	je 1	300	8·2	9·7	270	11·2	3·6

* Bei der grossen BE nach Gleichung 21a mit dem bei der nächsten Wechselstrommessung (D 8) gefundenen $w_{01} = 2{\cdot}15$ (vergl. S. 79), also $w_0 = 1{\cdot}92$. Dass das beobachtete Steigen von w mit p so stark hinter dem aus der Interpolationsformel berechneten zurückbleibt (vergl. S. 115), muss einen für beide Parallelversuche gemeinsamen Grund haben, denn sonst würde folgen, dass $w_{1/2n} - w_n$ mit steigendem p abnimmt, was sehr unwahrscheinlich ist. Bei der kleinen BE ist w nach Gleichung 21b berechnet, aber nicht mit dem Seite 80 entsprechenden $w_{01} = 5{\cdot}1$, sondern mit dem aus dem Versuch selbst berechneten $w_{01} = 4{\cdot}6$; daher die völlige Übereinstimmung bei kleinem p.

** Bei Bildung der Differenz sind die zu vergleichenden w auf gleiches p reduziert: z. B. wurde zwischen den Beobachtungen mit norm. KCl bei $p = 26$ und 62 w für $p = 42$ interpoliert (2·65) und von dem in halbnormaler Lösung bei $p = 42$ beobachteten Wert 4·4 abgezogen.

---

[1]) Für letztere ist bei der Berechnung von α und α_0 wegen der geringern J_2Cl'-Bildung statt $K = 4{\cdot}6$ nur 3 zu setzen. Um nicht deswegen die ganze Kurve für halbnormale Lösung neu berechnen zu müssen, wurden Lösungen gewählt, wo nur für die höchsten anodischen Ströme eine Korrektion anzubringen ist. Da in der halbnormalen Lösung das Verhältnis von Gesamtsalz zu KJ nur 6 ist, sollte nach Seite 8, falls die dortige Ableitung auch für die hier vorliegenden komplizierteren Verhältnisse gilt, der „scheinbare DK“ von J' durch Überführung noch

Tabelle 10 zeigt, dass in schlechter leitender Lösung w um einen kaum von p abhängenden Betrag grösser ist, dass also der Zuwachs w' von w kaum von der Leitfähigkeit abhängt. Das ist nach Gleichung 20 zu erwarten[1]), denn da die Funktion f fast proportional ihrem Argument gefunden wurde, muss $^1/_\lambda f(\lambda p)$ fast unabhängig von λ sein. Genauer ist f schwächer als proportional dem Argument, daher $^1/_\lambda f(\lambda p)$ bei kleinerm λ etwas grösser, und damit stimmt die allerdings die Fehlergrenzen nicht übersteigende[2]) Zunahme der Differenz mit steigendem p. Extrapoliert man w auf $p = 0$, so ergibt sich $\frac{w_0(^1/_2 n)}{w_0(n)}$ zu 1·73 und 1·77, also der Theorie entsprechend gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeiten.

6. Versuche mit einer sehr grossen Hilfselektrode hinter der Beobachtungselektrode.

Bringt man das gewöhnlich als GE benutzte Platinblech von 14 qcm auf jeder Seite hinter die BE, d. h. auf die dem Rührer und der GE[3]) abgekehrte Seite, so gehen, wie wir S. 35—36 sahen, die Stromlinien fast alle durch die HE. Ich vermutete daher, der Verlauf der Stromlinien, also auch die Potentialverteilung, würde dann nicht mehr von p abhängen, und daher der scheinbare Widerstand konstant gleich w_0, dem mit Wechselstrom bestimmten Wert, sein. In Tabelle 11 sind vergleichbare Beobachtungen mit der kleinen und grossen HE gegenübergestellt.

Die Vermutung bestätigt sich nicht, w steigt bei Benutzung der grossen HE annähernd so stark mit p an, wie bei den gewöhnlichen Versuchen mit der kleinen HE, ein Ergebnis, das mehr gegen als für die hier entwickelte Theorie spricht, mir aber doch mit ihr verträglich scheint. Dasselbe fand ich mit der mittlern BE von 0·53 qcm.

---

um $4^1/_2$% grösser sein als der wahre, also Q statt 1·46 den Wert 1·525 haben, aber das kann nur auf stark anodische Spannungen Einfluss haben und ist auch dort nicht zu bemerken (vielleicht weil dieser depolarisierende Einfluss durch die hier ebenfalls eher als sonst in Betracht kommende E. K. der Diffusionskette [s. S. 46] kompensiert wird), also sind die übrigen Beobachtungen erst recht nicht dadurch gestört. Der DK von J_8', über das der Salzüberschuss weit grösser ist, muss unverändert sein.

[1]) Es stände allerdings auch im Einklang damit, dass I_1 infolge einer Nebenrk zu gross gefunden wäre.

[2]) Denn das Steigen der Differenz ist kleiner als die Abweichungen des in norm. KCl bei grossem p beobachteten w vom berechneten (vergl. * zu Tabelle 10).

[3]) Als solche diente in den Versuchen der Tabelle 11 ein Platinblech von 4 qcm auf jeder Seite. Das genügte, damit auch bei den stärksten anodischen Strömen an der GE (die dann Kathode war) sich kein H_2 entwickelte.

Tabelle 11.

Kleine platinierte BE, neue Versuchsreihe.

Versuch	Kzn	p	w kl. HE	w gr. HE	Zahl der Beobacht. mit gr. HE
F 10 und F 18	s = 100	0*	5·5	6·5	
	j = 3	12	6·2	7·0	3
		30	6·5	7·6	2
		175	10	7·7	1
		490	10	11	1
G 13 und G 12	s = 100	0	4·7	5·5	
	j = 1	10	4·9	6·4	2
		20	5·8	6·6	4
		90	7·6		
		105		8·7	1
		140	9·3		
		260	14	11·5	1
		510	20	25	3**
F 14 und F 21	s = 40	0	6·1	5·9	
	j = 10	12	6·7	6·85	6
F 16, F 22 und F 24	s = 5	0	5·35	6·0	
	j = 4***	50	7·4	8·9	4
		72		9·1	7
		115	8·3		
		140		10·1	4

* Mit Wechselstrom gemessen. Bei der Berechnung von w_{01} aus w_0 ist zu berücksichtigen, dass die Lösungen von F 10 und F 14 versehentlich nur 0·8-norm. an *KCl* gemacht waren, was auch bei der Berechnung von ε in Anbetracht der J_2Cl'-Bildung berücksichtigt wurde.

** Einzeln fand sich zu $p = 390, 650, 700$ $w = 25, 14·5, 34$. Bei der Mittelbildung ist die erste Beobachtung am meisten berücksichtigt.

*** Die anodischen Beobachtungen sind hier wegen ihrer Unzuverlässigkeit (siehe S. 32 und 96) nicht verwertet.

Auf w_{01} hatte die Wahl der HE folgenden Einfluss.

Tabelle 12.

BE etwa	w_{01} Mittel kl. HE	gr. HE	Verhältnis
1·5 qcm	2·05*	2·4	1·17
0·53 „	3·85	4·45	1·16
0·33 „	5·25	6·2	1·18

* Die Wechselstrommessung D 8, die unmittelbar nach der nebenstehenden mit der grossen HE gemacht wurde, ergab $w_{01} = 2·15$, das Gesamtmittel ist etwa 1·95. Das Mittel dieser beiden Zahlen ist genommen, da es unbestimmt ist, wie weit die Änderungen von w_{01} auf solchen der BE oder HE beruhen.

w_{01} steigt also immer in demselben Verhältnis beim Ersatz der kleinen durch die grosse HE.

7. Diskussion verschiedener Versuchsanordnungen.

Die Auffindung der Bedingungen, unter denen sich die wirkliche StSpK möglichst direkt beobachten lässt, erfordert noch eingehende Versuche. Darauf habe ich verzichtet und die Versuche ohne wesentliche Änderung der Anordnung weitergeführt, da es einerseits von Interesse war, für die gefundene Beziehung zwischen w und p das Material zu vergrössern, und da ich anderseits glaube, es auch so sehr wahrscheinlich gemacht zu haben (das wird aus der Zusammenstellung der Versuche im folgenden Abschnitt noch deutlicher werden), dass nur Kz-Polarisation und keine Überspannung besteht. Der sichere Beweis dafür kann allerdings erst dann als erbracht gelten, wenn es gelingt, mit irgend einer Anordnung ein wesentlich kleineres Steigen von w mit p zu beobachten. Auf Beseitigung des scheinbaren Widerstands überhaupt kommt es weniger an, da man ihn ja mit Wechselstrom messen kann und die Korrektion Iw_0 völlig hypothesenfrei ist.

Immerhin konnte ich feststellen, dass Verkleinerung der BE günstig ist. Zu vergleichen ist beim Wechsel der Elektrode der Betrag der Korrektion Iw unter gleichen Umständen, darunter auch gleichem i. Dann verhalten sich die Ströme I wie die Grenzströme, und da auch dieselbe Lösung vorausgesetzt ist, wie die Grössen a_r. Daher ist $a_r . w$ diejenige für eine Anordnung charakteristische Funktion von p (und der Leitfähigkeit), der die Grösse der Korrektionen Iw parallel geht. Was zunächst w_{01} betrifft, so hat $2a_r . w_{01}$ für die drei untersuchten Elektrodengrössen folgende Mittelwerte.

Tabelle 13.

BE etwa	$2a_r$	w_{01}	$2a_r . w_{01}$
1·5 qcm	1·065	1·95	2·08
0·53 „	0·463	3·85	1·78
0·34 „	0·295	5·25	1·55

Danach ist w_{01} etwa der Potenz 0·75 von a_r umgekehrt proportional, und ihr Produkt nimmt mit abnehmender Elektrodengrösse ab. Dass daher die Korrektionen Iw_0 bei kleinern Elektroden kleiner sind, ist uns weniger wichtig als der Zuwachs $w - w_0 = w'$ bei entsprechenden Werten von p, d. h. nach S. 62, Fussnote [2]) solchen, die sich an der grossen und kleinen BE wie 3·6 : 1 verhalten. Für solche Werte von p ist aber die relative Zunahme von w, $\varphi = w' / w_0$, nach Fig. 3 an der kleinen BE noch etwas kleiner als an der grossen (auch im Mittel mit den grössern φ-Werten der neuen Versuchsreihe), also ist die absolute Zunahme von $w . a_r$, $w' a_r$ erst recht an der kleinen BE

kleiner; $w'a_r$ ist aber massgebend für die „zweite“ Korrektion Iw'. Dies Verhalten ist nach meiner Theorie auch zu erwarten, denn je kleiner die BE ist, desto weniger können sich bei gleicher Stromdichte Potentialdifferenzen zwischen den vor ihren verschiedenen Stellen liegenden Punkten der Lösung ausbilden. Doch scheint es, dass die unberechenbaren Schwankungen bei Verkleinerung der BE zunehmen.

Vielleicht ist die konzentrisch rotierende Elektrode von Nernst-Weigert (XIII) auch hinsichtlich gleichförmigen Potentials überlegen, falls die GE ebenfalls konzentrisch herumgeht[1]. Die von Merriam und Sackur benutzte exzentrisch rotierende Spitze dürfte dagegen wegen der Ungleichmässigkeit der Diffusionsschicht (vgl. S. 58), vielleicht auch unabhängig davon, grosse Ungleichförmigkeit des Potentials (der allerdings die Kleinheit der Elektrode entgegenwirkt) und daher starke Abhängigkeit des scheinbaren Widerstands von p aufweisen.

Auch bei den ungleichförmigsten Diffusionsbedingungen würde, wenn das Potential überall dasselbe wäre (etwa in unendlich gut leitender Lösung), bei reiner Kz-Polarisation auch der relative Strom überall derselbe sein, also die berechnete StSpK beobachtet werden. Tatsächlich wird, wie wir sahen, Ungleichförmigkeit von δ auch hier einen gewissen störenden Einfluss haben, sie wird aber viel stärkere Abweichungen der beobachteten StSpK von der an irgend einem Punkt wirklich durchlaufenen auch bei gleichförmiger Spannung dann bedingen, wenn Diffusion und Überspannung gleichzeitig die Stromdichte bestimmen; das hatte ich schon aus demselben Grunde vermutet, den Weigert[2] anführt und dadurch bestätigt findet, dass gerade in solchen stark aufsteigenden Teilen von StSpKn, wo durch chemische RG bestimmte Stromstärken in durch Diffusion bestimmte übergehen, die Form der Elektrode grossen Einfluss auf die beobachteten StSpKn hat. An Stellen mit verschiedenem δ ist dann eben das Verhältnis der Kz- zur chemischen Polarisation verschieden.

Als ungeeignet für genaue Messungen, wofür sie ja auch nicht bestimmt ist, erscheint unter denselben Gesichtspunkten auch die Methode[3], das Verbindungsrohr von der Normalelektrode an der Rückwand der BE in einer Durchbohrung dieser endigen zu lassen, denn

---

[1] Das ist, wie mir Herr Weigert mitteilte, bei der von ihm benutzten Anordnung nicht der Fall.

[2] XIII, S. 379 links.

[3] Haber, Z. f. Elektroch. 4, 507 (1898); Foerster und Müller, Z. f. Elektroch. 8, 525 (1902); Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen S. 169. Natürlich könnte man auch in der Öffnung eine kleine, von hinten kommende HE anbringen.

am Rand des Loches ist eine ziemlich starke Zusammendrängung der Stromlinien, also eine höhere Spannung zu erwarten, als der mittlern Stromdichte entspricht.

Die am platinierten Platin beobachteten Stromspannungskurven.

1. Allgemeines.

In an Jod sehr verdünnten Lösungen sind die zu einer bestimmten Spannung gehörigen Ströme so schwach, dass *Iw* fast zu vernachlässigen ist. Das bestätigt Tabelle 14.

Tabelle 14.

Versuch C 4. Grosse BE. $s = 40$, j anfangs $= 0{\cdot}1$. $HCl = 10$ mln.

I*	i	ε beob.	ε ber.	ε korr.
— 0·143				
— 0·124	— 0·83	— 21·5	— 22·5	
— 0·082	— 0·53	— 9·7	— 9·65	
+ 0·108	+ 0·67	+ 6·5	+ 6·65	
+ 0·197	+ 1·2	+ 10·4	+ 10·3	
+ 0·047	+ 0·275	+ 3·17	+ 3·13	
— 0·043	— 0·245	— 4·03	— 3·55	
+ 0·62	+ 3·45	+ 21·3	+ 20	+ 19·8
— 0·185				
+ 0·93	+ 5·0	+ 26·5	+ 24	+ 24·2
+ 0·146	+ 0·78	+ 8·0	+ 7·5	
— 0·108	— 0·575	— 10·8	— 10·9	
— 0·190				

* I-Werte, zu denen in den übrigen Spalten nichts steht, sind stets kathodische Grenzströme (vergl. überhaupt die Erläuterungen S. 32 unten).

Die Übereinstimmung ist auffallend gut in Anbetracht der langsamen Einstellung (bis zu zehn Minuten), des zeitlichen Steigens von I_1[1]) und der Tatsache, dass trotzdem I_1 nicht öfter beobachtet wurde, sich daher nur unsicher interpolieren lässt. Am anodischen Ende, wo I/ε am grössten ist, stimmt $\varepsilon_{\text{korr.}} = \varepsilon_{\text{beob.}} - Iw$ noch besser mit $\varepsilon_{\text{ber.}}$ überein[2]).

---

[1]) Dies beruht höchstwahrscheinlich darauf, dass die Vorratslösung des KJ Jodat enthielt; durch dessen bei den kleinen Kzn langsame Zersetzung beim Ansäuern stieg die Jod-Kz. Dass trotz des vermutlichen JO_3'-Gehaltes die StSpK stimmt, ist wohl dadurch zu erklären, dass JO_3' auch beim kathodischen Grenzstrom noch nicht reduziert wird.

[2]) Bei den korrigierten Beobachtungen ist $w_{01} = 1{\cdot}85$ (siehe nächste Seite), also $w_0 = 1{\cdot}73$ und, da $p = 14$, nach Gleichung 21a $w = 2{\cdot}45$ benutzt. Korrigiert man auch die übrigen Beobachtungen mit nach Gleichung 21a mit p wachsendem w, so wird die Übereinstimmnng auffallenderweise verschlechtert. Die Möglichkeit, durch immer weitere Verdünnung des Jods bei konstantem KJ-Gehalt die übrigens meist

Die gute Berechenbarkeit der StSpK in so verdünnter Lösung ist eine weitere Stütze dafür, dass der Anteil der Sauerstoffreduktion noch kleiner ist, als S. 68 geschätzt wurde (vgl. S. 71).

Bei allen andern Versuchen ist Iw nicht zu vernachlässigen. Ich lasse nun eine Auswahl von Versuchen folgen, wo w mit Hilfe der Interpolationsformeln 21a bis 21c berechnet und damit die beobachtete Spannung korrigiert ist[1]) (die andern Versuche werden in anderer Form folgen). Für die beiden Versuchsreihen mit den kleinen BEn (0·35 und 0·33 qcm) wäre am besten eine gemeinsame Interpolationsformel zu benutzen, um die Korrektionen möglichst einheitlich und willkürfrei zu gestalten; da aber die alte Versuchsreihe schon vor Ausführung der neuen nach der Formel 21b korrigiert war, behalte ich diese Berechnung bei und korrigiere die neue Versuchsreihe mit Gleichung 21c.

Da w_0 in den alten Versuchsreihen nicht unmittelbar zu den einzelnen Versuchen gemessen wurde, ist eine Schätzung nötig. Bei dem Seite 62 angegebenen Verfahren ergab sich für jeden Versuch ein besonderes (extrapoliertes) w_0 aus den beobachteten w-Werten; aber dessen Benutzung würde eine zu künstlich gemachte Übereinstimmung zwischen berechneter und korrigierter Spannung herbeiführen. Ich halte mich daher möglichst an die gemessenen w_0. Nun ergab für die grosse BE die erste Wechselstrommessung (C 28) $w_{01} = \mathbf{1{\cdot}85}$, und da die aus den vorangehenden und folgenden Versuchen C 5 bis C 31 berechneten Werte von w_{01} um diesen Betrag herum schwanken, benutze ich ihn zur Korrektion dieser Versuche. Den bei der zweiten Wechselstrommessung (D 8) gefundenen Wert $w_{01} = \mathbf{2{\cdot}15}$ benutze ich für die umgebenden Versuche D 5 bis D 11, aus denen sich ähnliche Zahlen ergeben. Aus den ersten Versuchen, A 5 bis C 3, berechnet sich der zwischen den beiden andern Werten liegende Mittelwert $w_{01} = \mathbf{1{\cdot}92}$ (näheres siehe unten).

Für die alte Versuchsreihe mit der kleinen BE benutze ich bei

---

nicht sehr grosse Differenz Iw' zwischen $\varepsilon_{\text{ber.}}$ und $\varepsilon - Iw_0$ zu verkleinern, ist nur dadurch gegeben, dass w' schwächer als proportional p ist, denn sonst würde, da bei grossem KJ-Überschuss p umgekehrt proportional j ist, bei Verdünnung des Jods und gegebenem relativen Strom w' in demselben Verhältnis zunehmen, wie I abnimmt, also Iw' konstant bleiben.

[1]) Damit erkläre ich nicht diese Darstellung der Versuchsergebnisse für rationeller als die umgekehrte (vergl. S. 68—69), aus $\varepsilon - Iw_0$ I_1 zu berechnen und auf ein durch Umformung von Gleich. 21 erhaltenes Gesetz (z. B. S. 86 oben) zu prüfen. Ausschlaggebend für die gewählte Darstellung ist, dass ich auf diese Art schon alles berechnet habe, und die S. 31 genannten Kurven ungeeignet zur umgekehrten Berechnung sind. Nur bei wenigen Versuchen werde ich $I_{1\text{ber.}}$ als Beispiel anführen.

den Versuchen C 9 bis C 32 den bei der ersten Wechselstrommessung (C 28) gefundenen Wert $w_{01} = \mathbf{5{\cdot}1}$; bei den Versuchen D 15, D 16 und E 17 den aus ihnen berechneten Mittelwert $w_{01} = \mathbf{5{\cdot}9}$, während die zweite Wechselstrommessung (D 8) den zwischenliegenden Wert 5·4 ergab.

w_0 selbst folgt aus diesen Werten von w_{01} durch Division durch den aus der Zusammensetzung der Lösung geschätzten Wert von λ. Dies w_0 ist über jeder Tabelle angegeben; aus ihm und dem zu einer Beobachtung angegebenen p[1]) ist nach einer der Formeln 21a bis 21c (je nach der BE) w berechnet, mit I multipliziert und von $\varepsilon_{\text{beob.}}$ abgezogen: so ist $\varepsilon_{\text{korr.}}$ gewonnen. Der senkrechte Strich zwischen $\varepsilon_{\text{korr.}}$ und $\varepsilon_{\text{ber.}}$ soll den Vergleich dieser Spalten für das Auge erleichtern. Ferner ist $(\varepsilon_{\text{beob.}} - \varepsilon_{\text{ber.}}) / I$ als $w_{\text{beob.}}$ angegeben[2]) und daraus durch Division mit dem derselben Interpolationsformel entnommenen Wert von $1 + \varphi$ (für dasselbe angegebene p) $w_{0\,\text{ber.}}$ gewonnen. Der Vergleich dieses $w_{0\,\text{ber.}}$ mit dem über den Tabellen angegebenen Wert von w_0 lehrt noch schärfer als der Vergleich von $\varepsilon_{\text{korr.}}$ mit $\varepsilon_{\text{ber.}}$, wie weit die Interpolationsformeln die Tatsachen darstellen; wo ein Wert von w_0 aus den andern desselben Versuchs herausfällt, ist eine zufällige Schwankung zu vermuten, wo aber $w_{0\,\text{ber.}}$ konstant von dem über der Tabelle genannten Wert abweicht, dort weicht wahrscheinlich tatsächlich w_{01} vom Mittelwert der betreffenden Versuchsgruppe ab.

Will man wissen, wie weit $\varepsilon - Iw_0$ (nicht angegeben, um nicht noch mehr Spalten zu haben) noch von $\varepsilon_{\text{ber.}}$ abweicht, so betrachte man das Verhältnis w_0 / w: derselbe Bruchteil der Differenz zwischen $\varepsilon_{\text{beob.}}$ und $\varepsilon_{\text{ber.}}$ wird durch Abzug von Iw_0 von der beobachteten Spannung überbrückt, oder $\varepsilon - Iw_0$ übersteigt $\varepsilon_{\text{ber.}}$ noch um einen Betrag, der sich zu $\varepsilon_{\text{beob.}} - \varepsilon_{\text{ber.}}$ verhält wie $w - w_0$ zu w.

Ich bemerke hier, dass ich für die Richtigkeit aller mitgeteilten Zahlen nicht bürgen kann, denn sie sind zu zahlreich, als dass einzelne falsche Notierungen der Ablesungen und einzelne Rechenfehler ganz auszuschliessen wären. Aber die einzelne Zahl hat nirgends ein solches Gewicht, dass eine Beeinflussung der gezogenen Schlüsse durch falsche Zahlen möglich wäre; zudem sind Zahlen, die irgendwie auffielen, meist sorgfältiger als die andern nachgerechnet.

2. Lösungen mit grossem Überschuss des Jodkaliums über das Jod ($^{\text{J}}/_{\text{s}} < {}^1/_{14}$).

Die gute Übereinstimmung, die unabhängig von der Säure-Kz zwischen den berechneten und den auf eine von der Säure-Kz unab-

[1]) Es ist vielfach der Mittelwert für mehrere Beobachtungen mit annähernd gleichem p; eine völlig belanglose Ungenauigkeit.

[2]) In einigen Tabellen abgerundet, während zur Berechnung von w_0 daraus der genauere Wert benutzt wurde.

Tabelle 15.

Versuche zum Nachweis, dass die Säure-Kz ohne Einfluss auf die kathodische SpStK ist*. Grosse platinierte BE. **s = 40, j um 1.** $w_{01} = 1.92$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
			1. HCl = 1 mln. $\lambda = 1.04$, $w_0 = 1.85$.				
			Versuch A 5b.				
— 0·41	— 0·255	— 5·3	15	— 4·2	— 4·3	2·45	1·7
— 1·60 (j = 1·20)							
— 1·50	— 0·94	— 47·5	135	— 36·5	— 37	7·0	1·8
— 1·42	— 0·89	— 34	50	— 28	— 30	2·8	1·25
— 1·20	— 0·75	— 24		— 19	— 19	4·2	1·7
— 0·86	— 0·54	— 13·5		— 11	— 11	2·9	2·0
— 0·51	— 0·32	— 6·7		— 5·6	— 5·5	2·35	1·65
— 0·14	— 0·087	— 1·7		— 1·3	— 1·3	2·9	2·0
— 1·60			15				
— 0·33	— 0·206	— 4·3		— 3·4	— 3·35	2·9	2·0
— 1·05	— 0·66	— 18		— 15	— 15	2·85	2·0
— 1·36	— 0·85	— 32	50	— 26·5	— 26	4·4	1·95
— 1·60 (j = 1·20)							
			Versuch A 13a.				
— 1·07 (j = 0·94)							
— 0·97	— 0·91	— 38	130	— 31·5	— 32	6·2	1·65
— 0·072	— 0·067	— 1·17		— 0·98	— 0·98	2·6	1·8
— 0·145	— 0·137	— 2·45	15	— 2·05	— 2·1	2·4	1·7
— 0·223	— 0·21	— 3·8		— 3·2	— 3·3	2·25	1·55
— 1·05							
			Versuch A 13b. Unmittelbar danach, nachdem die BE frisch platiniert.				
— 1·12							
— 0·95	— 0·85	— 30	80	— 25	— 25·5	4·7	1·65
— 1·02	— 0·91	— 40	130	— 33	— 32	7·9	2·1
— 1·12 (j = 0·93)							
— 0·76	— 0·69	— 18·7	38	— 16	— 16	3·5	1·8
— 0·50	— 0·45	— 9·8	22	— 8·3	— 8·25	3·1	1·9
— 0·15	— 0·135	— 2·65		— 2·25	— 2·05	4·0	2·8
— 0·227	— 0·205	— 3·9	15	— 3·3	— 3·25	2·9	2·0
— 0·071	— 0·065	— 1·2		— 1·0	— 0·95	2·3	1·6
— 1·10							

* Ein kleiner, innerhalb der Genauigkeit meiner Versuche wohl nicht messbarer Einfluss der Säure-Kz ist vorauszusehen, falls HJ und HJ_3, die sich ja in gewissem Betrage bilden müssen, verschieden starke Säuren sind, da hierdurch das J_3'-Gleichgewicht je nach der Säure-Kz verschieden stark würde verschoben werden.

I	*i*	ε beob.	*p*	ε korr.	ε ber.	*w* beob.	w_0 ber.
2. *HCl* = 5 mln. λ = 1·05, w_0 = 1·82.							
Versuch A 7b.*							
— 1·35 (*j* = 1·00)							
— 1·30	— 0·96	— 58	230	— 45	— 42	12	2·3
— 1·06	— 0·78	— 24·5	43	— 20·5	— 20·5	3·8	1·8
— 0·64	— 0·47	— 10·8	19	— 9·0	— 8·85	3·05	2·0
— 0·235	— 0·17	— 3·15	}	— 2 6	— 2·65	2·1	1·6
— 0·29	— 0·21	— 4·0	} 11·5	— 3·3	— 3·35	2·25	1·65
— 0·145	— 0·105	— 1·9	}	— 1·55	— 1·6	2·1	1·5
— 0·057	— 0·041	— 0·76	}	— 0·62	— 0·61	2·6	1·95
— 1·40 (*j* = 0·99)							
3. *HCl* = 25 bis 30 mln. λ = 1·12, w_0 = 1·7.							
Versuch A 7c*.							
— 1·43 (*j* = 0·98)							
— 1·32	— 0·925	— 43·5	120	— 35·5	— 34	7·2	2·0
— 0·30	— 0·21	— 4·0	13	— 3·3	— 3·3	2·3	1·7
Versuch A 13c.							
— 1·33							
— 0·78	— 0·58	— 14·5	24	— 12·3	— 12	3·2	1·9
— 0·147	— 0·110	— 2·3	} 12·5	— 1·95	— 1·7	4·1	3·0
— 0·22	— 0·165	— 3·2	}	— 2·7	— 2·6	2·9	2·1
— 1·35 (*j* = 1·06)							
4. 1 mln CH_3CO_2H + 1 mln CH_3CO_2Na. λ = 1·04, w_0 = 1·85.							
Versuch A 8f.							
— 1·39 (*j* = 1·00)							
— 0·223	— 0·16	— 2·9	}	— 2·35	— 2·5	1·8	1·3
— 0·146	— 0·105	— 1·85	} 12	— 1·5	— 1·6	1·7	1·25
— 0·071	— 0·051	— 0·89	}	— 0·71	— 0·75	2·0	1·45
Versuch A 13e.							
— 0·93	— 0·83	— 27·5	68	— 23	— 23·5	4·3	1·65
— 0·60	— 0·435	— 12·5	26	— 10·5	— 10·4	3·5	2·0
— 1·12 (*j* = 0·86)							
— 0·83	— 0·74	— 21	45	— 17·5	— 18	3·6	1·7
— 1·03	— 0·92	— 40	140	— 32·5	— 33·5	6·3	1·6
— 0·20	— 0·18	— 3·4	15	— 2·85	— 2·8	3·0	2·1

Darauf Störung (I_1 am Schluss = 1·22).

* Bei den Versuchen A 5—9 schwankte das Galvanometer zwischen zwei verschieden empfindlichen Zuständen, ein Fehler, der dann repariert wurde. Für die meisten Versuche lässt sich noch ermitteln, in welchem Zustand sich das Galvanometer bei ihnen befand, nur für die Versuche A 7 nicht sicher, daher sind möglicherweise alle Stromstärken dieser Versuche um 20% zu hoch angegeben. Das ist, wie wir sahen, für die Berechnung von ε gleichgültig und hat nur zur Folge, dass vielleicht *w* 20% grösser ist als angegeben, und bei der Korrektion von ε ein entsprechend kleinerer Betrag von $\varepsilon_{beob.}$ abzuziehen ist, was aber die Übereinstimmung mit $\varepsilon_{ber.}$ nur wenig beeinflussen würde.

hängige Art[1]) korrigierten beobachteten Spannungen herrscht[2]), beweist hinreichend, dass an platiniertem Platin Wasserstoffionen keinerlei Rolle beim Zustandekommen der StSpK spielen. Daher gebe ich die *HCl*-Kz oft nicht an; sie lag dann stets zwischen 1 und 10 mln.

Die Versuche A 13a und A 13b zeigen ferner, dass die Güte der Platinierung ohne Einfluss auf die i-ε-Kurve ist, obgleich sie den Grenzstrom beeinflusst; denn obwohl beim Versuch A 13 b Temperatur und Rührgeschwindigkeit etwas kleiner als im vorangehenden waren, ist doch I_1 nach der neuen Platinierung etwas gestiegen, wohl infolge Zudeckung schlecht leitender Stellen der Oberfläche.

Man sieht auch, bis zu wie kleinen Polarisationen herab die Übereinstimmung bestehen bleibt; später sind solche Punkte nur noch selten aufgenommen, da diese Spannungen relativ doch nicht mehr genau mit meiner Versuchsanordnung zu messen sind[3]).

Tabelle 16.

Versuch C 14. Grosse BE. $s = 40$, $j = 0·715$, $w_{01} = 1·85$, $w_0 = 1·76$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
−0·65							
−0·585	−0·90	−36	195	−31	−30	10·3	2·1
−0·618	−0·95	−46	390	−37·5	−39	11·5	1·5
−0·46	−0·71	−19	70	−16·8	−16·5	5·5	2·05
−0·303	−0·465	−9·8	38	−8·7	−8·4	4·6	2·3
+0·303	+0·465	+6·0	14	+5·25	+5·4	2·0	1·4
+0·623	+0·96	+11	14	+9·5	+9·7	2·1	1·5
−0·65							
+1·12	1·72	17·2	6	14·8	14·7	2·2	1·85
+2·30	3·55	29		24	24	2·15	1·8
+3·76	5·8	40·5		32·5	32·5	2·15	1·8
+6·1	9·4	57		44	44	2·15	1·8
+0·198	0·305	4·3	22	3·75	3·75	2·8	1·7
+0·096	+0·15	+2·18		+1·9	+1·95	2·4	1·5
−0·096	−0·15	−2·5		−2·25	−2·2	3·1	1·95
−0·197	−0·305	−5·5		−4·95	−5·0	2·5	1·55
−0·645							

[1]) Insofern nicht ganz unabhängig, als das benutzte w_0 von λ und λ von der $H^{\cdot}$-Kz abhängt; aber diese Unterschiede von w_0 fallen ganz in die Schwankungen von $w_{0\,ber.}$

[2]) Dass $w_{0\,ber.}$ bei der höchsten $H^{\cdot}$-Kz grösser, bei der kleinsten durchschnittlich kleiner ist, als aus konstantem w_{01} folgt, ist wahrscheinlich Zufall (diese ersten Versuche beanspruchen aus verschiedenen Gründen weniger Genauigkeit als die spätern), hat übrigens, wie man sieht, keinen nennenswerten Einfluss auf die ε.

[3]) Die Beobachtungen mit noch kleinern Spannungen sind in den Tabellen wegen zu grosser (relativer) Ungenauigkeit weggelassen, ebenso die, wo I allzunahe an I_1 heranreicht ($-i > 0·96$), weil da wegen der Unsicherheit von I_1 (vgl. S. 18) die ε nicht genau genug berechnet werden können: z. B. für $i = -0·96$ und $-0·97$ (also bei einem sonst meist zu vernachlässigenden Fehler von 1 % bei I_1) beträgt der Unterschied von ε 3·6 MV.

Besonders zu beachten ist bei Tabelle 16 und allen folgenden, dass der Theorie entsprechend bei gleichen anodischen und kathodischen Strömen, für die p nicht sehr verschieden ist, die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Spannung gleich ist, z. B. für $i = \pm 0{\cdot}305$ beide Male 0·5 MV. Das zeigt besonders deutlich, wie so die Darstellbarkeit der Ergebnisse durch Gleichung 21 gegen echte Überspannung spricht: diese würde schwerlich bei entgegengesetzt gleichen Strömen gleich sein.

Tabelle 17.

Versuch E 17. Kleine BE, alte Versuchsreihe. $s = 40$, $j = 2{\cdot}15$.
$HCl = 5$ mln. $w_{01} = 5{\cdot}9$, $w_0 = 5{\cdot}6$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
— 0·62 ($j = 2{\cdot}15$)							
+ 3·67	5·9	82	15	59	58	6·5	5·9
+ 2·71	4·35	61	15	44	43·5	6·5	5·8
+ 1·78	2·83	41	15	30	30	6·2	5·6
+ 1·23	1·95	30	15	22·3	22	6·5	5·85
+ 0·63	1·0	16·8	15	12·9	12·8	6·3	5·7
+ 0·303	+ 0·48	+ 8·8	15	+ 6·9	+ 6·9	6·3	5·7
— 0·303	— 0·48	— 12·3	45	— 10·2	— 10·1	7·25	5·8
— 0·63							
— 0·57	— 0·905	— 38	220	— 31·5	— 33	8·8	4·3
— 0·50	— 0·795	— 28·2	105	— 24	— 22·8	10·8	7·0
— 0·63							
— 0·59	— 0·935	— 44·5	320	— 36·5	— 38	11	4·4
Darauf Störung. Nach ihrer Beseitigung:							
— 0·595							
+ 0·59	+ 0·99	+ 16·5	15	+ 12·8	+ 12·7	6·5	5·8
+ 0·91	1·54	24	15	18·3	17·8	6·8	6·1
+ 1·23	2·08	31·5	15	23·8	23	6·9	6·2
+ 1·78	3·00	43	15	32	31·5	6·5	5·85
+ 2·71	4·6	63	15	46	45	6·6	6·0
+ 3·43	5·85	80·5	15	59	57	6·85	6·2
— 0·582							
— 0·197	— 0·335	— 7·9	35	— 6·6	— 6·4	7·6	6·3
+ 0·197	+ 0·335	+ 6·25	20	+ 5·0	+ 4·9	6·9	6·0
+ 0·096	+ 0·164	+ 3·23	20	+ 2·62	+ 2·55	7·3	6·4
— 0·096	— 0·164	— 3·55	35	— 2·9	— 2·9	6·8	5·6
— 0·587 ($j = 2{\cdot}125$)							

In Tabelle 17 sind namentlich die höchsten anodischen Ströme zu beachten. Hier, wo bei steigender Differenz $\varepsilon_{beob.} - \varepsilon_{ber.}$ die Berechnung von w immer genauer wird, zeigt w und, da hier p eine grosse Strecke praktisch konstant ist, auch w_0 bei zweimaligem Durchlaufen

dieses Teils der StSpK beide Male ein Ansteigen mit i, das sich auch durch Zurückbleiben von $\varepsilon_{ber.}$ hinter $\varepsilon_{korr.}$ bemerkbar macht. Die *KJ*-Kz $s = 40$ wurde hier genauer eingehalten, als dass ein Fehler hierin diese Erscheinung veranlassen könnte. Also kann man einen Schluss auf Q daraus ziehen, und zwar muss Q etwas kleiner als 1·5 sein. In der Tat wird mit dem aus dem anodischen Grenzstrom gefundenen Wert $Q = 1{\cdot}46$ $\varepsilon_{ber.}$ bei $i = 6$ um 1·5 MV, bei $i = 4{\cdot}5$ um 0·8 MV grösser, also praktisch völlig übereinstimmend mit $\varepsilon_{korr.}$; auf die andern Polarisationen hat ein so kleiner Unterschied des Wertes von Q keinen in Betracht kommenden Einfluss (vgl. S. 32).

Diese Genauigkeit der Darstellung von w als Funktion nur von p, die so gross ist, dass schon ein so kleiner Fehler wie der, $Q = 1{\cdot}5$ statt 1·46 zu setzen, die Übereinstimmung verschlechtert, spricht entschieden für die hier dargelegte Auffassung, dass die beobachteten Abweichungen Iw' nichts mit der StSpK an jedem einzelnen Punkt der BE zu tun haben.

Von der „neuen Versuchsreihe" sei hier zunächst Tabelle 3 ergänzt und, da hier w_0 direkt gemessen, also sicherer bekannt ist, der aus $\varepsilon - Iw_0$ und I berechnete Grenzstrom I_1 als Beispiel angeführt.

Tabelle 18.

Versuch G 13 (Ergänzung zu Tabelle 3, S. 33). $s = 100$, $j = 1{\cdot}1$. $w_0 = 4{\cdot}7$ gemessen.

i	p	ε korr.*	ε ber.	w_0 ber.*	I_1 ber.**	$100x$ daraus***
— 0·92	500	— 34	— 32·7	6·2	0·315	1·1
— 0·913	500	— 30	— 31·5	3·6	0·322	0·6
(— 0·917	500	— 32	— 32	4·8	0·318	0·9 †)
— 0·85	260	— 25	— 24·5	5·2	0·320	1·0
— 0·72	140	— 16·4	— 16·6	4·4	0·319	1·1
— 0·56	90	— 11·0	— 11·0	4·6	0·316	1·4
+ 0·72	20	+ 7·4	+ 7·4	4·6	0·319	1·0
+ 1·43	20	+ 12·3	+ 12·2	4·8	0·310	1·8
+ 2·90	10	+ 19·4	+ 19·4	4·6	0·309	1·8
+ 5·65	10	+ 28·3	+ 29	4·4	0·315	1·1

* Mit Hilfe von Gleichung 21 c, da neue Versuchsreihe.

** Siehe S. 68—70.

*** Bei der zur Berechnung von $x = I_{1\,beob.} - I_{1\,ber.}$ nötigen Interpolation von $I_{1\,beob.}$ mussten die in Tabelle 3 angegebenen Temperaturschwankungen berücksichtigt werden. — Tabelle 8 gibt für diesen Versuch $100x = 1$ an, also genügend übereinstimmend.

† Diese Zeile vereinigt die beiden ersten zum Mittel.

x nimmt mit steigendem p noch kaum aus dem S. 68, Fussnote [2]) genannten Grunde ab, sondern im Zusammenhang damit, dass w' schwächer als proportional

mit p zunimmt; z. B. führt für die grosse BE Kombination von Gleichung 22 mit 21a zu der Formel:

$$x = 0{\cdot}04\, I_1\, w_0\, (1 - 0{\cdot}22 \log p).$$

In Tabelle 19 ist noch der andere hierher gehörige Versuch der neuen Reihe vollständig angeführt.

Tabelle 19.

Versuch F 10. Kleine BE, neue Versuchsreihe. **$s = 100$, $j = 2{\cdot}8$.**
HCl = 1 mln, KCl nur 0·8-norm.* $w_0 = 5{\cdot}6$ gemessen.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	$\varepsilon - Iw_0$	I_1 ber.**	$100x$
— 0·87								
— 0·79	— 0·92	— 41	185	— 31	— 34	— 36·5	0·845	1·5
— 0·845	(gleich für ε = — 140 und — 225)							
+ 0·93	+ 1·10	+ 17·6	12	+ 11·7	+ 11·75	+ 12·4	0·79	5·5
— 0·82	— 0·97	— 55				— 50·5	0·84	0·3
— 0·573	— 0·68	— 19·7	50	— 15·2	— 15·7	— 16·5	0·83	1·2
+ 0·573	+ 0·68	+ 11·6	12	+ 8·0	— 8·0	+ 8·4	0·79	5·0
— 0·84								
— 0·243	— 0·29	— 6·6	24	— 4·95	— 4·9	— 5·25	0·79	4·5
+ 0·243	+ 0·29	+ 5·35	12	+ 3·8	+ 3·8	+ 4·0	0·80	3·5
+ 1·78	2·15	30·5	} 6½	19·7	19·3	20·5		
+ 3·67	4·45	55·5		33	32	35		
+ 6·15	7·5	86·5		49	47	52		
+ 9·10	11·2	126		71	67·5	75		
— 0·81 (j = 2·82)								

* Vergl. S. 75, * zu Tabelle 11.

** Die Berechnung ist nicht bis zum anodischen Ende durchgeführt, weil sie dort wegen der geringen Abhängigkeit der Spannung vom Strom (kleines p) zu ungenau wird.

Tabelle 20.

Versuch C 24 mit Hg-freier und Versuch C 25 mit an $\frac{1}{2}Hg^{II}$ etwa 1 mln Lösung.
Kleine BE, alte Versuchsreihe. **$s = 40$, $j = 2{\cdot}0$.** I_1 immer gleich 0·60.
$w_{01} = 5{\cdot}1$, $w_0 = 4{\cdot}8$.

I	i	ε beob. ohne Hg	ε beob. mit Hg	p	ε korr. Mittel	ε ber.
— 0·50	— 0·84	— 29	— 30·5	135	— 26	— 26
— 0·304	— 0·505	— 12·5	— 12·5	45	— 10·7	— 10·5
+ 0·304	+ 0·505	+ 8·5	+ 8·9	} 15	+ 7·1	+ 7·1
+ 0·62	1·04	16·5	16·5		13·2	13
+ 1·12	1·87	27	27		21	21
+ 2·30	3·83	50·5	50		38	37·5
+ 3·70	6·20	79	79		59·5	58
+ 0·197	+ 0·33	+ 5·9	+ 5·9	} 28	+ 4·8	+ 4·85
— 0·197	— 0·33	— 7·2	— 7·4		— 6·2	— 6·25

Tabelle 20 bringt zwei Vergleichsversuche, die deshalb gemacht wurden, weil sich während eines andern Versuchs etwas in die Lösung gefallenes[1]) Quecksilber

[1]) Beim Herausziehen eines Zuführungsdrahtes aus dem Glasrohr einer Elektrode.

aufgelöst hatte und es nicht ganz ausgeschlossen ist, dass das auch bei einzelnen andern Versuchen vorgekommen ist. Wie man sieht, ist ein noch grösserer absichtlicher Zusatz von $HgCl_2$[1]) ohne Einfluss auf die StSpK (auch auf I_1), also wird auch beim kathodischen Grenzstrom noch kein *Hg* abgeschieden.

Die andern hierher gehörigen, aber nur summarisch mitgeteilten Versuche folgen weiter unten.

3. Lösungen mit relativ höherm Jodgehalt ($j/s > 1/8$).

Am meisten wurden von jodreichern Lösungen solche untersucht, die an *KJ* 40 mln und an Jod 9—10 mln, also etwas über halb mit Jod gesättigt waren (vgl. S. 93). Aber bei allen diesen Versuchen der alten Versuchsreihe leidet die Übereinstimmung sehr darunter, dass w_0 niemals direkt gemessen wurde[2]); denn da bei der hohen Jod-Kz entsprechende Ströme stärker sind als bei den übrigen Versuchen, ist auch Iw_0 und Iw grösser, und ein kleiner Fehler von w_0 und w macht viel auf die korrigierte Spannung aus. Aus diesen Gründen weichen $\varepsilon_{\text{ber.}}$ und $\varepsilon_{\text{korr.}}$ oft bis zu 10% und mehr voneinander ab, und die Versuche sind weniger zur Prüfung der berechneten StSpK geeignet als zur Entscheidung über den Einfluss verschiedener Änderungen der Versuchsbedingungen (s. w. u.).

Tabelle 21.

Versuch B 27. Grosse BE (noch 1·6 qcm). $s = 40$, $j = 9{\cdot}4$. $HCl = 2$ mln. $w_{01} = 1{\cdot}92$, $w_0 = 1{\cdot}83$.

I	i	ε beob.	p	ε korr. $w_0 = 1{\cdot}83$	ε korr. $w_0 = 1{\cdot}57$	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
— 10·8 ($j = 9{\cdot}48$)								
— 10·2	— 0·945	— 73	22	— 43	— 47	— 52·5	2·0	1·25
— 7·9	— 0·73	— 44	5½	— 27	— 29·5	— 29	1·9	1·61
— 4·4	— 0·405	— 22		— 13	— 14·3	— 14	1·82	
— 10·9								
— 3·1	— 0·285	— 14·7		— 8·4	— 9·3	— 9·6	1·65	
— 1·5	— 0·137	— 7·0		— 4·0	— 4·4	— 4·5	1·67	
— 0·68	— 0·0625	— 3·3		— 1·9	— 2·1	— 2·03	1·87	
+ 0·80	+ 0·073	+ 3·75		+ 2·1	+ 2·35	+ 2·4	1·69	
+ 1·82	0·167	8·4	3	4·7	5·2	5·4	1·65	1·57
+ 3·4	0·31	15·9		9·0	10·0	10·1	1·70	
+ 9·1	0·83	43·5		25	27·5	28	1·70	
— 11·0								
+ 8·5	0·775	41·5		24	26·5	26	1·82	
+ 6·75	0·615	32·5		18·5	20·7	20·3	1·81	
= 9·31								

[1]) Natürlich als Komplexsalz gelöst. Bei jenem Versuch hatte sich *j* durch Auflösung von *Hg* nur um 0·25 mln verkleinert, also war die Lösung am Schluss 0·5 mln an $\frac{1}{2}\,Hg^{II}$.

[2]) Damals vermutete ich noch nicht, dass Spannungsabfall in der Lösung eine Rolle spielen könnte.

Ausführlich bringe ich von diesen Versuchen nur den ersten (Tab. 21). Die mit dem allgemeinen Mittelwert der Versuche A 5 bis C 3, $w_{01} = 1·92$ (also hier $w_0 = 1·83$) korrigierten Spannungen sind beträchtlich kleiner als die berechneten; aus dem Versuch selbst berechnet sich als Mittelwert der Beobachtungen bei $p = 3$ $w_0 = 1·57$, und benutzt man diesen Wert zur Korrektion von ε, so wird, wie die betreffende Spalte zeigt, die Übereinstimmung bis auf die erste, stark kathodische Beobachtung vorzüglich.

Dass w_0 bei diesem Versuch tatsächlich so klein war, ist nicht unwahrscheinlich: Die aus den Versuchen A 5 — B 3, und zwar jedesmal aus den Beobachtungen mit den kleinsten p-Werten abgeleiteten Zahlen für w_{01} sind folgende:

Versuche	A 5—13	B 15 und 18 b	B 27	B 32	C 1—3
Lösung	$s = 40, j = 1$	$s = 40, j = 2·2$	$s = 40, j = 9·5$,	$s = 5, j = 0·8$,	$s = 40, j = 9·5$
w_{01}	1·93	1·91	1·64	1·96	2·12

Zwischen B 18 b und B 27[1]) wurde nun die HE beträchtlich verkleinert, damit sie weniger „Stromlinien sammelte" (siehe Seite 35 u. 72), und dadurch wird eine Verkleinerung von w_{01} begreiflich; zwischen B 27 und B 32 wurde bei einer Reparatur der Isolation die Oberfläche der BE von etwa 1·6 auf etwa 1·45 verkleinert, und dadurch musste w_{01} wieder steigen.

Tabelle 22.

Versuch F 14. Kleine BE, neue Versuchsreihe. $s = 40$, $j = 10$.
KCl nur 0·8-norm., $w_0 = 6·1$ gemessen.

I	i	ε beob.	p	ε korr.*	ε ber.	w beob.	w_0 ber.	$\varepsilon - Iw_0$	$100x$
— 2·98 (j = 10·02)									
— 2·68	— 0·90	— 62·5	45	— 40 (42)	— 45	6·4	4·7	— 46	1
+ 2·68	+ 0·90	+ 52	12½	+ 33·5	+ 33·5	6·8		+ 35·5	15
— 2·96									
— 2·94	— 0·993	— 98						— 80	0
— 2·27	— 0·765	— 47	23	— 30 (31)	— 32·5	6·4	5·2	— 33	4
+ 2·27	+ 0·765	+ 43·7	12½	+ 28	+ 27·7	7·0		+ 30	21
+ 3·06	+ 1·03	+ 61	16	+ 39	+ 39	7·2	6·15	+ 42·5	14
— 1·49	— 0·50	— 28·5		— 18·2	— 18·5	6·7		— 19·5	13
+ 1·49	+ 0·50	+ 28		+ 17·7	+ 17·5	7·0		+ 19	12
— 2·98 (j = 10·00)									
— 0·93	— 0·313	— 17·2	12½	— 10·7	— 11·2	6·5	5·9**	— 11·5	10
+ 0·93	+ 0·313	+ 17		+ 10·5	+ 10·9	6·6		+ 11·3	12
+ 0·452	+ 0·152	+ 8·25		+ 5·1	+ 5·25	6·6		+ 5·5	13
— 0·452	— 0·152	— 8·3		— 5·15	— 5·3	6·6		— 5·55	13
— 2·98 (j = 9·98)									

* Richtiger wäre es nach dem Ergebnis von Tabelle 10, w' nicht gleichzeitig mit w_0 durch die kleinere Leitfähigkeit (0·8-norm. *KCl*) vergrössert anzunehmen, d. h. nicht mit Gleichung 21 c, wie hier geschehen, zu korrigieren, sondern mit 0·8-mal so grossem φ, aber das würde nur auf die stark kathodischen Beobachtungen wirken und dort die Abweichungen kaum verkleinern. — Die eingeklammerten Zahlen sind nach der Formel S. 118 oben korrigiert.

** Mittelwert aus allen Beobachtungen mit $p = 12½$.

[1]) Dazwischen wurde sonst nur mit blankem Platin gearbeitet.

Eine zuverlässigere Bestätigung der berechneten StSpK auch für diese Lösungen bringt die neue Versuchsreihe (Tabelle 22). Hier sieht man recht deutlich, dass diese Lösungen sowohl nach der Theorie, wie nach der Beobachtung durch gleich starke kathodische und anodische Ströme fast gleich stark polarisiert werden (bis etwa $i = \pm 0{\cdot}7$ herauf), ja dass in noch weiterm Umfange die Differenz zwischen anodischer und kathodischer Polarisation durch den gleichen Strom mit der Berechnung übereinstimmt, nach S. 84 ein neues Argument für die etwa richtige Wahl von $Q = 1{\cdot}5$ und gegen Überspannung.

$x = I_{1\text{beob.}} - I_{1\text{ber.}}$ ist der Theorie entsprechend ziemlich konstant, solange p konstant gleich $12^1/_2$ ist, nimmt aber nach dem kathodischen Ende zu auffällig stark ab. Das hängt damit zusammen, dass w mit steigendem p nicht nur nicht zu-, sondern sogar abnimmt;. daher ist für die höchsten kathodischen Ströme $\varepsilon_{\text{korr.}}$ beträchtlich kleiner als die berechnete Spannung, die viel näher an $\varepsilon - Iw_0$ liegt. Die Abweichung ist zu gross, um durch Versuchsfehler oder Ungenauigkeit der Berechnung von ε bedingt sein zu können, zumal bei fast allen Versuchen mit solchen Lösungen an verschiedenen Elektroden w mit p garnicht oder schwächer steigt, als der Interpolationsformel entspricht, so auch in Tabelle 21. Näheres siehe S. 115.

Tabelle 23.

Versuch C 5. Grosse BE. $s = 5$, $j = 0{\cdot}65$. $w_{01} = 1{\cdot}85$, $w_0 = 1{\cdot}80$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
	$j = 0{\cdot}70$						
− 0·63	− 0·935	− 50	300	− 42·5	− 41	14	2·15
− 0·675							
− 0·58	− 0·87	− 37·5	155	− 33	− 31·7	9	2·15
− 0·46	− 0·70	− 22	73	− 19·8	− 20	4·3	1·6
− 0·30	− 0·46	− 12·3	43	− 11·2	− 11	4·3	2·05
+ 0·30	+ 0·46	+ 9·0	}	+ 8·1	+ 8·4	2·0	1·18
+ 0·62	+ 0·97	+ 17·7	}	+ 15·8	+ 16·2	2·4	1·4
− 0·635 ($j = 0{\cdot}68$)			}				
+ 1·13	1·8	32·5	}25	28·8	28	4·0	2·35
+ 1·84	3·00	51·5	}	45·5	48	1·9	1·12
+ 0 145	+ 0·24	+ 4·8	}	+ 4·3	+ 4·5	2·1	1·23
− 0·145	− 0·244	− 5·7	43	− 5·15	− 5·25	3·1	1·5
− 0·58 ($j = 0{\cdot}665$)							
Versuch C 6b. Ebenso.							
− 0·608							
+ 0·545	+ 0·895	+ 16·4	23	+ 14·8	+ 14·6	3·3	2·0
− 0·38	− 0·635	− 18·5	67	− 16·7	− 16·7	4·7	1·8
+ 1·36	+ 2·25	+ 38·3	23	+ 34·3	+ 33·5	3·5	2·13
− 0·605 ($j = 0{\cdot}620$)							

Bei den Lösungen mit wesentlich kleinerer *KJ*-Kz ($s = 5$) bleibt p überall, auch für die schwächsten relativen Ströme, ziemlich gross, daher lässt sich hier entscheiden, ob w wirklich immer mit p steigt und nicht etwa nur bei Annäherung an I_1.

Einen solchen Versuch mit kleiner Jod-Kz zeigt Tabelle 23. Da hier wegen der schwachen Ströme die Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Spannung relativ klein sind, so ist zwar die Übereinstimmung zwischen berechnetem und korrigiertem ε recht gut[1]), aber für w_0 ergeben sich grosse Schwankungen, und es kann

Tabelle 24.

Versuch G 14. Neue Versuchsreihe. $s = 5$, $j = 0{\cdot}8$.
Mittlere BE, grosse HE (14 qcm) dahinter. $w_0 = 4{\cdot}4$ gemessen.

	I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
20·5°	− 0·368 (j = 0·84)							
20°	− 0·333	− 0·925	− 46	490	− 39·5	− 41	15	3·35
	− 0·281	− 0·785	− 30	185	− 27	− 26	14	6·0
19·8°	− 0·356							
	− 0·234	− 0·66	− 21·4	130	− 19·4	− 19	10	5·0
	+ 0·234	+ 0·66	+ 14·4	} 50	+ 13·0	+ 13·0	6·8	4·8
	+ 0·38	+ 1·07	+ 23		+ 20·6	+ 20·2	7·4	5·2
					Q = 1·46*:	*+ 20·5*	*6·6*	***4·7***
20°	− 0·355 (j = 0·82 interpoliert).							
	− 0·333	− 0·943	− 52·5	650	− 44·5	− 45·5	21	3·75
	− 0·185	− 0·53	− 16	100	− 14·5	− 14	11	6·2
	+ 0·185	+ 0·53	+ 11·6	} 50	+ 10·5	+ 10·4	6·5	4·6
	+ 0·573	1·65	35		31·5	30	8·7	6·2
					Q = 1·46:	*30·5*	*7·9*	***5·6***
	+ 0·93	2·70	59·5	65	53·3	50	10	6·6
					Q = 1·46:	*51·3*	*8·8*	***5·8***
	+ 1·32	3·87	103	} 110	92	84	14·5	7·8
19·6°	− 0·337 (j = 0·80 interpoliert)							
	+ 1·32	3·90	103		92	85	13·5	7·4
					Q = 1·46:	*89*	*10·5*	***5·5***
	+ 1·15	3·4	78	87	69·5	67	9·6	5·7
					Q = 1·46:	*69·5*	*7·6*	***4·5***
	− 0·281	− 0·83	− 31·5	240	− 28	− 29	8·9	3·25
20°	− 0·340 (j = 0·785)							

* Mit $Q = 1{\cdot}46$ wird auch p grösser, doch nicht so viel, dass $\varepsilon_{\text{korr.}}$ beeinflusst würde. — Für die Beobachtungen, wo keine Berechnung mit $Q = 1{\cdot}46$ angegeben ist, ist der relative Unterschied zwischen der mit $Q = 1{\cdot}5$ und $1{\cdot}46$ berechneten Spannung, der bei $i = 3{\cdot}9$ 5%, bei $i = 1{\cdot}07$ nur noch 1·2% beträgt, zu vernachlässigen.

[1]) Besser wäre sie bei der Unsicherheit durch das rasche Sinken von I_1 gar nicht zu erwarten.

nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass w auch für die kleinste Polarisierbarkeit, die den für die grosse BE ziemlich hohen Wert $p = 25$ hat, der Theorie entsprechend wesentlich höher als w_0 ist. Deutlich zeigt das nur der Versuch C 6b und der zwischen beiden ausgeführte Versuch C 6a mit kleinerer Rührgeschwindigkeit (siehe S. 106), für die nach der Theorie dieselbe Beziehung zwischen w und p bestehen muss und sich auch bestätigt hat (siehe unten).

Von der neuen Versuchsreihe liegt für $s = 5$ und $j < 1$ nur ein Versuch mit der „mittlern" BE von 0·53 qcm (vergl. S. 23) und der grossen HE vor. Letztere ändert, wie wir S. 74 sahen, nichts am Steigen von w mit p; für die mittlere BE haben Versuche mit verschiedenen Lösungen und beiden HEn die durch Gleichung 21 b gegebene Beziehung zwischen w und $1{\cdot}57\,p$ statt p[1]) leidlich bestätigt, und darum ist der Versuch mit den bisher angeführten vergleichbar, wenn zur Berechnung von $\varepsilon_{korr.}$ und $w_{0\,ber.}$ Gleichung 21 b mit $1{\cdot}57\,p$ benutzt wird.

In Tabelle 24 ist in der Tat überall w mindestens 1·48 mal so gross, als der mit Wechselstrom gemessene Wert $w_0 = 4{\cdot}4$, und w/w_0 ist auch bei den vier Beobachtungen mit der kleinsten Polarisierbarkeit $p = 50$ (die $p = 80$ an der kleinen und $p = 22$ an der grossen BE entspricht) im Einklang mit der Theorie, denn $w_{0\,ber.}$ ist (namentlich mit $Q = 1{\cdot}46$) teils fast gleich, teils nicht wesentlich grösser als 4·4. Nicht nur hierin bestätigt sich, dass das Steigen von w mit p nicht von der Lage innerhalb der StSpK abhängt, sondern auch darin, dass

Tabelle 25.

Versuch D 10. Grosse BE. $s = 5{\cdot}15$, $j = 2{\cdot}3$. $w_{01} = 2{\cdot}15$, $w_0 = 2{\cdot}1$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
— 2·78 (j = 2·33)							
— 2·60	— 0·94	— 74·5	82	— 58·5	— 54·5	7·7	2·65
— 2·37	— 0·865	— 55·5	40	— 45·5	— 43	5·3	2·6
— 2·71							
— 1·70	— 0·63	— 32·5	18	— 27	— 26·5	3·5	2·3
— 1·12	— 0·413	— 20·3	15	— 16·9	— 16·5	3·4	2·35
+ 1·12	+ 0·413	+ 20·0		+ 16·6	+ 16·7	2·95	2·05
+ 2·30	+ 0·84	+ 45·5	20	+ 38	+ 36·7	3·8	2·45
— 2·72							
— 0·62	— 0·228	— 11·2	15	— 9·3	— 8·85	3·8	2·65
+ 0·62	+ 0·228	+ 11·0		+ 9·1	+ 8·95	3·3	2·3
+ 0·303	+ 0·111	+ 5·25		+ 4·35	+ 4·30	3·15	2·2
— 0·303	— 0·111	— 5·35		— 4·45	— 4·30	3·45	2·4
— 2·72 (j = 2·28)							

[1]) Mit $1{\cdot}57\,p$ war beim Vergleich mit Gleichung 21 b von vornherein zu rechnen, weil a_r an der mittlern BE 1·57 mal so gross ist als an der kleinen [vergl. S. 62, namentlich Fussnote [2])].

bei Rechnung mit dem richtigern Wert $Q = 1{\cdot}46\ w$ gegen das anodische Ende so steigt, dass $\varepsilon_{\text{korr.}}$ und $\varepsilon_{\text{ber.}}$ gut übereinstimmen, während mit $Q = 1{\cdot}5\ w$ zu stark steigt. Ich komme darauf noch zurück.

Während von den Lösungen mit $s = 5$ die mit $j < 1$ kathodisch weit stärker als anodisch polarisierbar sind, sind es solche mit etwa $j = 2{\cdot}3$ nach beiden Seiten fast gleich stark, wie Tabelle 25 bestätigt. Während aber nach der Berechnung bis über $i = \pm {}^1/_2$ hinaus die anodischen Polarisationen ein wenig grösser als die kathodischen sein sollten, wird das Gegenteil so durchgehend beobachtet, dass es nicht an Schwankungen von I_1 liegen kann. Berechnung mit $Q = 1{\cdot}46$ vergrössert den (für die Übereinstimmung zwischen $\varepsilon_{\text{korr.}}$ und $\varepsilon_{\text{ber.}}$ übrigens nur kleinen) Widerspruch noch. Er verschwindet nur unter der Annahme, dass s nicht unerheblich grösser als 5·15, und da dadurch $\varepsilon_{\text{ber.}}$ überall sinkt, w_0 noch grösser als der schon zu grosse beobachtete Mittelwert war. Ausgeschlossen ist diese Annahme nicht, da s nicht sehr genau bekannt und w_0 nicht direkt gemessen ist.

Wieder erweist sich die neue Versuchsreihe überlegen, wie Tabelle 26 zeigt.

Tabelle 26.

Versuch F 15. Kleine BE, neue Versuchsreihe. $s = 5$, $j = 2{\cdot}4$.
KCl nur 0·8-n. *. $w_0 = 6{\cdot}4$ gemessen.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.	$100x$
−0·75	($j = 2{\cdot}40$)							
−0·707	−0·95	−74	365	−59	−60	20	6·0	1·8
−0·735, dann −0·72	($j = 2{\cdot}37$)							
+0·55	+0·775	+43·2	82	+37·5	+36·5	12	7·5	5
				$Q = 1{\cdot}46$:	*37·5***	*10·4*	*6·5*	
−0·55	−0·775	−43·2	105	−37	−37·5	10·4	6·0	2·5
+0·745	+1·05	+64	120	+55	+55	12	6·5	2·5
				$Q = 1{\cdot}46$:	*57·5*	*8·7*	*4·6*	
−0·70	($j = 2{\cdot}37$)							
−0·362	−0·52	−26	} 63	−22·5	−22·5	9·7	6·6	3·3
+0·362***	+0·523	+26·9		+23·5	+23·1	10·5	7·1	5
				$Q = 1{\cdot}46$:	*23·6*	*9·1*	*6·2*	
+0·65	+0·94	+55	95	+48	+47	12	7·2	4
				$Q = 1{\cdot}46$:	*48·7*	*9·7*	*5·8*	
−0·685								
−0·197	−0·29	−13·8	} 63	−11·95	−11·9	9·7	6·6	2·5
+0·197	+0·29	+14		+12·15	+12·1	9·7	6·6	2·5
−0·675	($j = 2{\cdot}33$)							

* Das macht für die Berechnung von ε (siehe S. 75, * zu Tab. 11) hier ziemlich viel aus: $\varepsilon_{\text{ber.}}$ wird von $i = +0{\cdot}5$ an etwa 2% grösser als in n. KCl-Lösung.

** Hier schneidet sich die mit $Q = 1{\cdot}46$ berechnete anodische und kathodische Kurve, wenn man sie nach derselben Seite aufträgt; unterhalb ist die anodische, oberhalb die kathodische Polarisation durch gleich starke Ströme grösser; daher ist trotz der Gleichheit von ε p (nämlich die Neigung der Kurve) verschieden.

*** Diese Zeile ist zusammengezogen aus einer an dieser Stelle und einer nach der nächsten Beobachtung ($I = 0{\cdot}65$) gemachten Beobachtung.

Dieser zuverlässigere Versuch bestätigt in allen drei Fällen, wo gleiche anodische und kathodische Ströme untersucht wurden, in Richtung und Grösse den mit $Q = 1{\cdot}46$ berechneten Unterschied zwischen anodischer und kathodischer Polarisation. Bei den stärksten anodischen Strömen, wo die Berechnung überhaupt unsicherer wird, wird die Übereinstimmung durch $Q = 1{\cdot}46$ einmal nicht verbessert, das andere Mal ($i = 1{\cdot}05$) sogar verschlechtert.

Ferner zeigt sich auch hier, wie in Tabelle 27, dass entsprechend dem auch im Minimum noch hohen Wert von p dort w in einem Falle 42 %, sonst aber 50 % grösser als w_0 ist, wie es die hier zu benutzende Interpolationsformel 21 c fordert.

Die zuletzt besprochenen Lösungen sind noch lange nicht mit Jod gesättigt. In reiner norm. KCl-Lösung beträgt die Löslichkeit des Jods bei 20° $j = 2{\cdot}3$[1]; sie ist durch J_2Cl'-Bildung gegen die in reinem Wasser erhöht, aber der als J_2 vorhandene Teil durch „aussalzende" Wirkung des KCl erniedrigt[2]. Aus letzterm Grunde ist auch die Löslichkeit als J_3' kleiner; für jodgesättigte, KJ-haltige norm. KCl-Lösung gilt Gleichung 8 mit $c^0 = 2{\cdot}3$, also $4{\cdot}6\,c = 2{\cdot}3\,c'$ oder $c = {}^1/_2\,c'$. Danach ist nur $^1/_3$ des J' in J_3' übergeführt, und die Gesamtlöslichkeit beträgt:

$$j_s = {}^1/_3\,s + 2{\cdot}3. \qquad (23)$$

Das macht für $s = 5$, $j_s = 4$[3], und so ähnlich zusammengesetzte Lösungen wurden untersucht[4]. Sie sind dadurch interessant, dass sie anodisch viel stärker als kathodisch polarisierbar sind (der anodische Grenzstrom ist kleiner als der kathodische), und dass das Minimum von ε/I, das sonst auf der anodischen Seite oder nahe bei Null liegt, hier

[1]) Von mir in Übereinstimmung mit McLauchlan (Diese Zeitschr. **44**, 600. 1903) gefunden.

[2]) Auf die Konstante $\frac{J' \,.\, J_2}{J_3'}$ wird die Gegenwart des KCl trotzdem kaum Einfluss haben, und nach Seite 32, Fussnote [2]) müsste die Änderung gross sein, um $\varepsilon_{\text{ber.}}$ merklich zu beeinflussen.

[3]) Die Voraussetzungen dieser Rechnung erscheinen dadurch fraglich, dass nach ihr für $s = 10$ $j_s = 5{\cdot}63$ sein müsste, während ich früher (I. S 96) 7·5 fand. Nimmt man das Mittel aus 2·3 für $s = 0$ und 7·5 für $s = 10$ als richtig für $s = 5$ an, so kommt 4·9 heraus, und dann waren meine Lösungen niemals übersättigt. Dass sie zum Teil übersättigt sein könnten, glaubte ich während der Versuche nicht, da ich übersah, dass die Verkleinerung der Löslichkeit als J_2 auch diejenige als J_3' verkleinern muss.

[4]) Da sie sich nicht durch Verdünnen einer stärkern gesättigten J_2-KJ-Lösung herstellen lassen, und die Sättigung so verdünnter KJ-Lösung mit Jod sehr langwierig ist, setzte ich die Lösung so an, als sollte sie die Zusammensetzung $s = 7$, $j = 3{\cdot}5$ haben, und fügte so viel titriertes verdünntes Chlorwasser hinzu, dass $s = 5$, $j = 4{\cdot}5$ herauskam.

etwa bis zur Hälfte des kathodischen Grenzstromes ($i = -\,^1/_2$) verschoben ist. Man beachte die Werte von p, die hier des Interesses halber in feinerer Abstufung angegeben sind, als zur Korrektion von ε nötig ist.

Tabelle 27.

Versuch D 11. Grosse BE. $s = 5{\cdot}2$, $j = 4{\cdot}35$. $w_{01} = 2{\cdot}15$, $w_0 = 2{\cdot}1$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
— 4·77 (j = 4·40)							
— 4·30	— 0·90	— 79	34	— 62	— 63	3·7	1·95
— 3·85	— 0·81	— 64	22	— 51	— 52	3·1	1·9
— 4·77							
— 2·23	— 0·465	— 35·2	12	— 28·8	— 27·5	3·45	2·5
+ 2·23	+ 0·465	+ 45·3	23	+ 37·5	+ 37·5	3·5	2·15
+ 3·39	+ 0·705	+ 91	83	+ 70	+ 78·5	3·7	1·28
— 4·80							
— 1·16	— 0·242	— 18·7	12	— 15·4	— 14·8	3·35	2·45
+ 1·16	+ 0·242	+ 21	17	+ 17·9	+ 17·1	3·35	2·25
+ 0·565	+ 0·118	+ 9·65	14	+ 8·0	+ 7·85	3·2	2·25
— 0·565	— 0·118	— 9·35	12	— 7·75	— 7·4	3·45	2·25
+ 0·32	+ 0·067	+ 5·35	14	+ 4·4	+ 4·37	3·05	2·15
— 0·32	— 0·067	— 5·38	12	— 4·47	— 4·23	3·6	2·65
— 4·77 (j = 4·30)							

In Tabelle 27 findet sich der Unterschied zwischen anodischer und kathodischer Polarisation gut bestätigt bis auf die Beobachtungen mit der kleinsten Stromstärke. Die speziellere Übereinstimmung würde wie im unmittelbar vorher gemachten Versuch D 10 (Tabelle 25) verbessert werden, wenn man sowohl s als w_0 grösser annimmt, als angegeben.

Der hierher gehörige Versuch der neuen Versuchsreihe (Tabelle 28) zeigt bis auf das anodische Ende gute Übereinstimmung zwischen $\varepsilon_{\text{korr.}}$ und $\varepsilon_{\text{ber.}}$, sowie zwischen $w_{0\,\text{ber.}}$ und dem direkt gemessenen w_0; der Theorie entsprechend ist w auch hier im Bereich der kleinsten Polarisierbarkeit schon wesentlich grösser als w_0 und steigt ebenso wie p erst beim stärksten kathodischen Strom merklich an.

An den Lösungen mit $s = 5$ lässt sich noch eine andere Forderung der Theorie prüfen: da sich die anodische Kurve bis in ein Gebiet hinein beobachten lässt, wo p wieder viel grösser als im Minimum ist, so muss sich auch ein Steigen von w nach der anodischen Seite beobachten lassen. Betrachten wir daraufhin die Tabellen für $s = 5$.

Für kleines j ist der Versuch Tabelle 24 anodisch so weit geführt, bis p vom Minimum 50 auf 110 gestiegen ist. Dem entspricht, mit $Q = 1{\cdot}46$ berechnet, ein Steigen des scheinbaren Widerstands von 7 (dem Mittelwert aus den Beobachtungen bei $p = 50$) bis auf 10·5, und

das entspricht der Interpolationsformel ziemlich gut, wie sich an der in Anbetracht des dort Gesagten guten Konstanz der fettgedruckten Werte von $w_{ber.}$ zeigt. Für mittlere Jod-Kz ($j =$ ca. 2·3) ist der Versuch Tabelle 26 bis zu beträchtlichem anodischen Steigen von p geführt, aber hier ist gleichzeitiges Steigen von w bei der richtigern Rechnung mit $Q = 1·46$ nicht deutlich zu erkennen; doch spricht der Versuch auch nicht gegen solches, da die Abweichung zwischen $\varepsilon_{korr.}$ und $\varepsilon_{ber.}$ ($Q = 1·46$) nicht den nach dem anodischen Ende steigenden Einfluss der Versuchs- und Berechnungsfehler überschreitet.

Tabelle 28.

Versuch F 16. Kleine BE, neue Versuchsreihe. $s = 5$, $j = 4·1$.
$w_0 = 5·35$ gemessen.

Zeit (Min.)*	I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
0		$j = 4·27$						
9	— 1·46							
	— 1·32	— 0·91	— 75	115	— 62	— 64	8·3	4.6
	+ 1·14	+ 0·79	+ 167	gleich dem berechneten anodischen Grenzstrom **				
25	— 1·42							
	+ 0·98	+ 0·695	+ 81·5	175	+ 70	+ 73	8·7	4·0
	— 0·99	— 0·71	— 51·5	53	— 44	— 43	8·6	6·1
45	— 1·385 ($j = 4·11$)							
	— 0·815	— 0·585	— 41	42	— 35	— 35	7·4	5·5
	+ 0·815	+ 0·58	+ 56	100	+ 48·5	+ 50	7·4	4·3
	+ 0·643	+ 0·46	+ 40·3	70	+ 35	+ 35·5	7·5	4·9
	+ 0·98	+ 0·69	+ 75	160	+ 64·5	+ 69	6·1	3·0
	— 0·995	— 0·70	— 49	53	— 41·5	— 42·5	6·5	4·6
	+ 0·98	+ 0·68	+ 72	150	+ 61·5	+ 66	6·1	3·0
60	— 1·445							
	— 0·38	— 0·265	— 18·8	42	— 16·1	— 16·0	7·4	5·5
	+ 0·38	+ 0·265	+ 21·3	53	+ 18·4	+ 18·5	7·4	5·2
	+ 0·185	+ 0·132	+ 10·2	48	+ 8·85	+ 8·7	8·1	5·9
	— 0·185	— 0·132	— 9·4	42	— 8·1	— 8·1	7·0	5·25
90	— 1·385 ($j = 4·07$).		Etwas später $I_1 = 1·37$					
	— 0·815	— 0·59	— 40·5	42	— 34·5	— 34·5	7·4	5·5
	+ 0·815	+ 0·59	+ 51·5	100	+ 44	+ 49·5	2·45	1·45
105	— 1·385 ($j = 3·98$)							

* Ist angegeben, weil sie Einfluss auf die Interpolation von j und I_1 hat.

** Dass dieser erreicht ist, kann man schon aus der hohen Polarisation schliessen, die natürlich bald nach der Ablesung durch Jodabscheidung stieg.

Das stärkste anodische Steigen von p innerhalb des Beobachtungsbereiches zeigen die jodreichsten Lösungen ($s = 5$, $j = 4$), und ich hielt sie daher noch nach Abschluss der Versuche für die geeignetsten zur Prüfung, ob w auch anodisch mit p steigt. Aber wie die Tabellen

27 und 28 zeigen, ist solches kaum zu bemerken, und dementsprechend erreicht hier der Unterschied zwischen $\varepsilon_{\text{korr.}}$ und $\varepsilon_{\text{ber.}}$ grössere Beträge als sonst irgendwo, und er steigt noch bei Berechnung mit $Q = 1{\cdot}46$. Nun deutet schon die Unregelmässigkeit dieser Abweichungen darauf, dass sie nicht gesetzmässig sind. Und in der Tat sind die höhern anodischen Beobachtungen dem anodischen Grenzstrom so nahe[1]), dass ein kleiner Fehler von i schon viel auf ε ausmacht, und dadurch entsteht dieselbe Unsicherheit wie nahe dem kathodischen Grenzstrom, die bei dieser Lösung noch dadurch steigt, dass I_1 wegen der schnellen Verdampfung des Jods[2]) ziemlich rasch sinkt und sich daher schlecht interpolieren lässt. Weit grösser als am kathodischen Ende wird aber die Unsicherheit nahe dem anodischen Grenzstrom dadurch, dass letzterer nicht selbst beobachtet werden kann (vergl. S. 32); dadurch wird $\varepsilon_{\text{ber.}}$ im Gegensatz zum kathodischen Ende sehr empfindlich gegen Fehler von Q, s und j, und die Verdampfung des Jods stört somit auch dadurch, dass die Jod-Kz selbst, von der die Spannung auch bei gegebenem i stark abhängt, nicht genau genug interpoliert werden kann. Dazu kommt noch, dass sich bei allen stark anodischen Beobachtungen nach einiger Zeit Jod abscheidet, und man nicht ganz sicher ist, ob die Abscheidung nicht bei der Ablesung der wenn auch eine Weile konstanten Spannung schon begonnen hat (siehe gleich unten). Sollten gar, wie es nach der Rechnung Seite 93 zu erwarten wäre, die Lösungen mit $s = 5$, $j > 4$ schon an sich übersättigt gewesen sein, so konnte sich dauernd, wenn auch sehr langsam, festes Jod auf der BE abscheiden und nur während des Durchgangs kathodischer Ströme wieder auflösen.

Aus diesen Gründen verlieren die Versuche mit diesen Lösungen ihre Beweiskraft bezüglich des anodischen Steigens von w; immerhin kann Vergrösserung des Materials die Wahrscheinlichkeit vergrössern, und so lasse ich noch einen Versuch mit der grossen HE hinter der BE folgen (Tabelle 29).

Auffallend gut ist hier die Übereinstimmung auf der kathodischen Seite; auch auf der anodischen ist sie weit besser als in der vorigen

---

[1]) Z. B. berechnet sich der höchste anodische Strom in Tabelle 27 zu 89% ($Q = 1{\cdot}5$) bzw. 91% ($Q = 1{\cdot}46$) des anodischen Grenzstroms. — Zum Vergleich mit Tabelle 28 und 29 beachte man, dass der zugehörige p-Wert einem $p = 300$ an der kleinen BE entspricht.

[2]) Da an der Oberfläche gegen den Luftraum wahrscheinlich keine merkliche Verarmung an Jod auftritt, ist die Verdampfungsgeschwindigkeit dem Dampfdruck des Jods in der Lösung proportional anzunehmen, also bei allen jodgesättigten Lösungen gleich und daher relativ zu j, worauf es hier ankommt, hier viel grösser als in jodgesättigten Lösungen höherer KJ-Kz.

Tabelle 29.

Versuch F 22. Kleine BE, **grosse HE,** neue Versuchsreihe. $s = 5$, $j = 4{\cdot}2$.
$w_0 = 6{\cdot}0$ gemessen.

	I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w_0 ber.
20°	— 1·325 (j = 4·40)							
	— 1·16	— 0·88	— 71	100	— 60·5	— 61	8·8	5·85
20·3°	— 1·23	— 0·94	— 83	180	— 69	— 71	9·6	5·1
	— 1·015	— 0·783	— 59	68	— 51	— 50·5	8·4	6·2
20°	— 1·275 (j = 4·32)							
	— 0·88	— 0·695	— 51	58	— 44	— 43	9·1	6·8
20°	+ 0·858*	+ 0·683	+ 86	225	+ 75	+ 74·5	13·5	6·5
					Q = 1·46:	*78·5*	*8·7*	*4·2*
20·4°	— 1·24							
	+ 0·715	+ 0·582	+ 59·5	115	+ 53	+ 52·5	9·8	6·2
					Q = 1·46:	*54·5*	*7·0*	*4·45*
	— 0·715	— 0·585	— 41	50	— 35·5	— 35	8·4	6·6
	+ 0·782	+ 0·644	+ 72	160	+ 63·5	+ 63	11·8	6·6
					Q = 1·46:	*65·5*	*8·3*	*4·7*
20°	— 1·205 (j = 4·17)							
19·7°	— 0·623	— 0·52	— 36·5	50	— 31·5	— 31·5	8·0	6·3
	+ 0·623	+ 0·52	+ 51	100	+ 45·5	+ 43	12·8	8·5
					Q = 1·46:	*44·5*	*10·4*	*6·9*
	+ 0·385	+ 0·322	+ 27	68	+ 23·9	+ 23·2	9·9	7·3
					Q = 1·46:	*23·8*	*8·3*	*6·1*
	— 0·385	— 0·322	— 22·8	50	— 19·8	— 19·3	9·1	7·1
20°	— 1·195							
	— 0·197	— 0·166	— 12·1	50	— 10·6	— 10·1	10·2	8·0
	+ 0·197	+ 0·166	+ 13·2	58	+ 11·65	+ 11·1	10·7	8·0
					Q = 1·46:	*11·3*	*9·6*	*7·4***
	— 0·935	— 0·795	— 58	77	— 50	— 50	8·5	6·1
	+ 0·782	+ 0·67	+ 74	170	+ 65·5	+ 63·5	13·5	7·4
					Q = 1·46:	*66·5*	*9·6*	*5·3*
20°	— 1·16 (j = 4·02)							

* Bei diesem Strom wurden zwei aufeinander folgende, fast übereinstimmende Beobachtungen gemacht, von denen das Mittel angegeben ist (dazwischen wurde, wie immer bei solchen Messungen, ein kathodischer Strom zur Auflösung des abgeschiedenen Jods durchgeschickt).

** Wie man sieht, ist hier der relative Unterschied zwischen der Berechnung mit beiden Q-Werten schon so klein, dass man ihn für die kathodischen Ströme vernachlässigen kann.

Tabelle: oberhalb $i = 0{\cdot}58$ liegt $\varepsilon_{korr.}$ stets zwischen der mit $Q = 1{\cdot}5$ und der mit $Q = 1{\cdot}46$ berechneten Spannung; das ist eine Bestätigung, wie sie besser bei den oben besprochenen Fehlerquellen unmöglich erwartet werden kann. Die grosse Regelmässigkeit der Zahlen macht diesen Versuch vertrauenerweckender als den in Tabelle 28 und spricht

dafür, dass keine Beobachtung durch Jodabscheidung gestört wurde. Aber der Beweis, dass p anodisch steigt, ist auch hier nicht erbracht, wenn man sich an die richtigern, mit $Q = 1{\cdot}46$ erhaltenen w-Werte hält.

Bei Wiederholung des Versuchs mit frischer Lösung fanden sich in den stark anodischen Beobachtungen grosse Unregelmässigkeiten: teils war normalerweise w grösser als beim kleinsten p und als w_0, teils $\varepsilon_{\text{beob.}}$ gleich $\varepsilon_{\text{ber.}}$ oder nur wenig grösser. Den Schlüssel zu dieser und den in Tabelle 28 beobachteten Unregelmässigkeiten liefert vielleicht folgende dabei dreimal gemachte Beobachtung: die nach der üblichen Einstellungszeit von unten her erreichte Polarisation von etwa 80 MV durch einen stark anodischen Strom sank um etwa $2^1/_2$ MV (übertraf dann $\varepsilon_{\text{ber.}}$ nur noch wenig), bevor sie durch Jodabscheidung endgültig stieg. Da dies nur hier, wo Jodabscheidung möglich war, beobachtet wurde, ist es wahrscheinlich eine Folge beginnender Jodabscheidung; wie diese die beobachtete Spannung erniedrigen kann, ist mir nicht klar geworden. Man könnte meinen, durch die Abscheidung sei stellenweise die Spannung so hoch gestiegen, dass Jod weiter oxydiert wurde und so depolarisierte; aber wesentlich über $\varepsilon_{\text{beob.}}$ kann sie schwerlich irgendwo steigen, und vom Potential der weitern Oxydation sind die beobachteten 80 MV noch weit entfernt (siehe Tabelle 1; das Ruhepotential beider Lösungen ist gleich). Aber die Potentialverteilung über die BE wird jedenfalls durch stellenweise Jodabscheidung geändert, es kann also die sonstige Beziehung zwischen p und w nicht mehr gelten und darf auch nicht allzusehr überraschen, wenn einmal ein w_0 verkleinernder oder auch w unter w_0 herabdrückender Einfluss über das durchschnittliche Steigen der Polarisation infolge der Diffusionshemmung überwiegt und die beobachtete Spannung der berechneten nähert. Das kann dann natürlich auch dort der Fall sein, wo ein zeitliches Sinken der Spannung nicht beobachtet wurde, wie in Tabelle 28.

Ein Versuch wurde mit einer Lösung $s = 40$, $j = 19$ gemacht (Tabelle 30); wie ich damals glaubte, fast mit Jod gesättigt, nach der Rechnung Seite 93 aber, nach der sich in $s = 40$ nur $j = 15{\cdot}6$ löst, infolge des KCl-Zusatzes schon ziemlich stark übersättigt. Daraus erklärt sich wahrscheinlich, dass mitten im Versuch ganz dieselbe Störung wie in den zuletzt besprochenen Fällen, nämlich starkes Sinken des scheinbaren Widerstandes eintrat, um schliesslich wieder zu verschwinden. Beachtenswert ist, dass die Störung auch während eines kathodischen Stroms ($i = -0{\cdot}25$) bestehen bleibt und selbst nach Beobachtung eines kathodischen Grenzstroms noch nicht ganz behoben ist. Die Spalte „I_1 ber.“ (aus $\varepsilon - Iw_0$) zeigt, dass I_1 nicht so stark gestiegen sein kann, um die Störung zu erklären. Sonst stimmt der Versuch ziemlich gut; $w_{01} = 5{\cdot}9$ wird auch durch einen gleich danach gemachten Versuch mit anderer Lösung bestätigt. Das kathodische Steigen von w, das übrigens theoretisch bei der ersten Beobachtung ($p = 24$) nur 6% gegen das Mini-

mum betragen sollte, bleibt wie bei den an Jod nächststarken Lösungen ($s = 40$, $j = 10$) auch hier aus; zur Prüfung auf anodisches Steigen von w würde sich die Lösung doch nicht eignen, da p anodisch zu schwach steigt.

Tabelle 30.

Versuch D 15. Kleine BE, alte Versuchsreihe. $s = 40$, $j = 19·2$.
$HCl = 5$ mln. $w_{01} = 5·9$, $w_0 = 5·6$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	I_1 ber.*
− 5·50 ($j = 19·3$)							
− 4·85	− 0·885	− 87·5	24	− 56	− 58·5	6·0	5·45
− 4·30	− 0·785	− 74·5	15	− 48	− 48	6·2	5·35
− 3·40	− 0·62	− 56·5	10½	− 36	− 36	6·0	5·4
− 2·23	− 0·41	− 37		− 23·4	− 23·7	6·0	5·35
− 5·43							
− 1·84	− 0·34	− 31·3		− 20	− 19·5	6·4	5·2
+ 1·84**	+ 0·34	+ 33***	15	+ 21·5	+ 24·5	4·6	5·7
+ 1·36	+ 0·252	+ 23	14	+ 14·5	+ 17·6	4·0	6·7
− 1·36	− 0·252	− 19	10½	− 10·7	− 14·6	3·25	7·25
+ 0·895	+ 0·165	+ 13·6	13	+ 8·1	+ 11·1	2·8	7·2
+ 1·13	+ 0·21	+ 17·7***		+ 10·8	+ 14·4	2·9	6·8
− 5·38							
+ 0·745	+ 0·138	+ 13		+ 8·4	+ 9·2	5·1	5·7
+ 0·895	+ 0·165	+ 16·2†		+ 10·7	+ 11·1	5·7	5·5
+ 0·55	+ 0·101	+ 9·9	12	+ 6·5	+ 6·6	6·0	5·4
+ 0·362	+ 0·066	+ 6·4		+ 4·2	+ 4·25	5·9	5·5
− 0·362	− 0·066	− 6·2	10½	− 4·0	− 4·05	5·9	5·45
− 0·197	− 0·036	− 3·4		− 2·20	− 2·20	6·1	
+ 0·197	+ 0·036	+ 3·4	12	+ 2·20	+ 2·27	5·7	
− 5·55 ($j = 19·1$)							

* Diese Spalte, bei der es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, wurde einer Nachrechnung der übrigen Spalten, die zu kleinen Änderungen einzelner Zahlen führte, nicht mit unterzogen.

** Mittel zweier durch die vorangehende getrennter Beobachtungen.

*** Steigt nach einer Weile durch Jodabscheidung.

† Man sieht hier das Aufhören der Störung deutlich daran, dass die Spannung gegen die vorher bei demselben absoluten und relativen Strom beobachtete um fast 20% gestiegen ist.

Der Nachweis, dass die Interpolationsformeln auch für anodisch steigendes p die Beobachtungen am besten darstellen, ist also nicht erbracht, da nur Tabelle 24 entschieden dafür (freilich auch nichts entschieden dagegen) spricht. Dieser Nachweis würde am deutlichsten zeigen, ob nicht etwa das kathodische Steigen von w spezifisch für die kathodische Polarisation, z. B. die Folge eines durch diese gebildeten Übergangswiderstandes ist. Weshalb ich letzteres aber doch für unwahrscheinlich halte, werde ich weiter unten darlegen (Tabelle 45 und Seite 115).

4. Die Gestalt der Stromspannungskurven.

Nachdem diese Beispiele es als wahrscheinlich erwiesen haben, dass die Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen nur durch Diffusionsvorgänge geregelt wird, sollen einige Figuren zeigen, wie die so zustande kommenden StSpKn aussehen[1]).

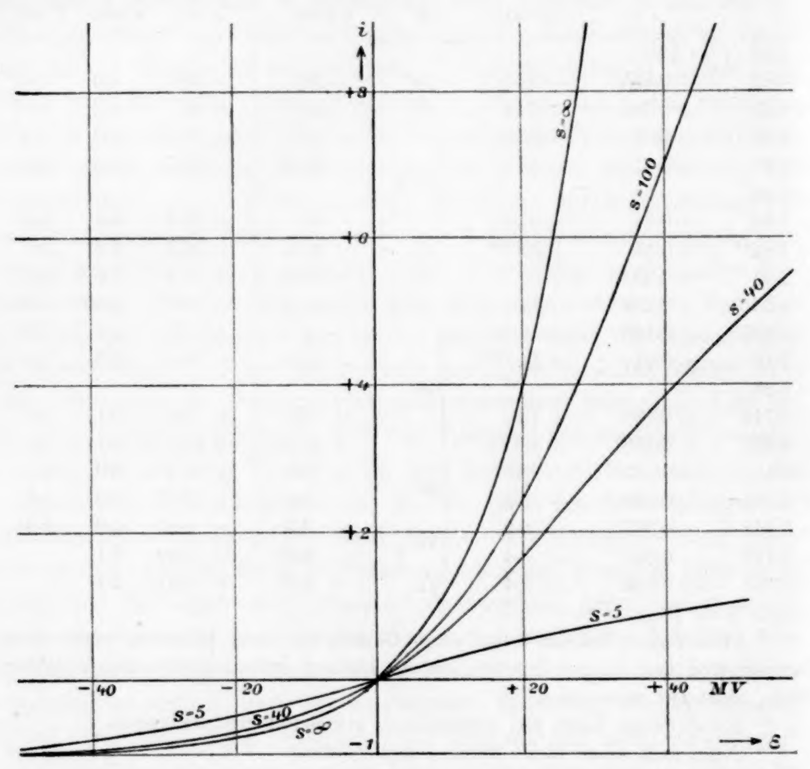


Fig. 4.

Fig. 4 zeigt, wie sich die StSpK[2]) ändert, wenn bei gegebener Jod-Kz ($j = 2{\cdot}3$) der *KJ*-Zusatz wechselt. Mit $s = \infty$ ist die Kurve für so grossen Überschuss des Jodkaliums bezeichnet, dass seine Kz-Änderungen an der Elektrode die Polarisation nicht mehr vergrössern. Man drehe, um die Krümmungsverhältnisse deutlicher zu sehen, diese und die andern Figuren so, dass das Auge an den Kurven in ihrer Rich-

---

[1]) Es sind überall die mit $Q = 1{\cdot}5$ berechneten Kurven gezeichnet.

[2]) Da die Jod-Kz für diese Figur konstant ist, also absolute und relative Ströme einander proportional sind, ist es für das Bild gleichgültig, ob die absoluten oder, wie geschehen, die relativen Ströme aufgetragen werden.

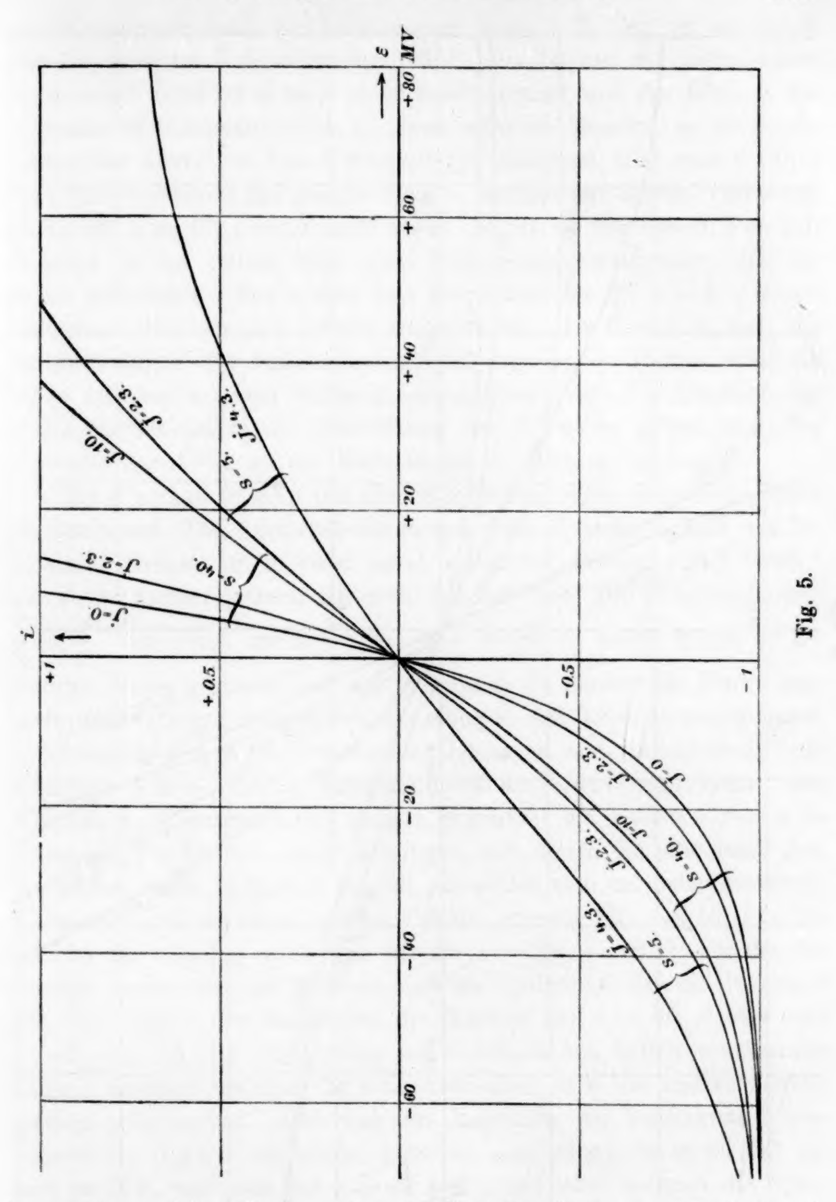


Fig. 5.

tung entlang gleitet. Bei $s = 5$ und 40 ist der Krümmungswechsel auf der anodischen Seite deutlich erkennbar.

Fig. 5[1]) zeigt die Änderung der Kurven mit dem relativen Strom

[1]) $j = 0$ bezeichnet die Gestalt, der sich die ε-i-Kurve bei abnehmender Jod-Kz annähert; sie ist identisch mit der in Fig. 4 für $s = \infty$

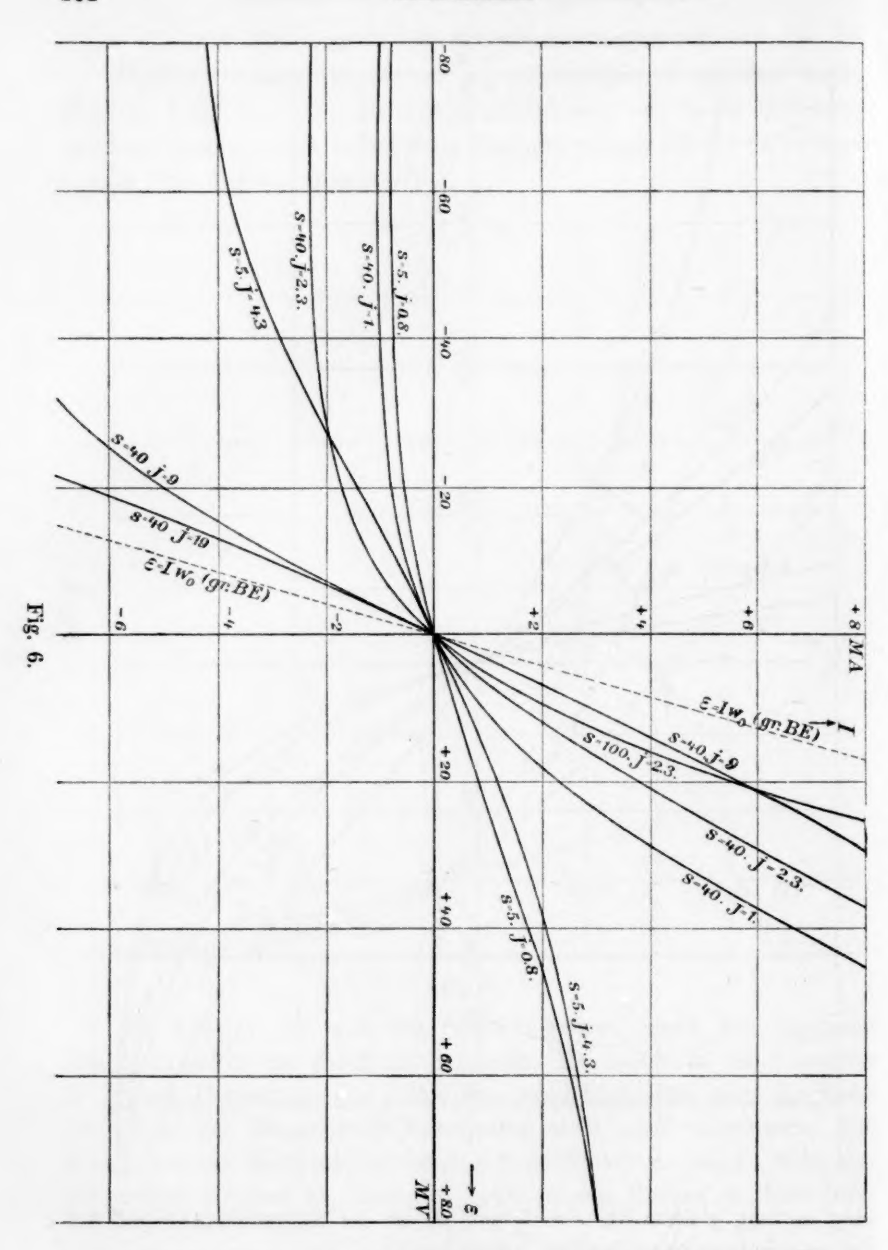


Fig. 6.

bei Änderung der Jod-Kz. Man sieht, dass gleiche **relative** Ströme anodisch und kathodisch um so stärker polarisieren, je mehr Jod bei gegebener *KJ*-Kz vorhanden ist. In derselben Reihenfolge rückt auch

der Wendepunkt nach der kathodischen Seite, z. B. liegt er bei $s = 5$, $j = 2{\cdot}3$ etwa im Nullpunkt, bei $s = 5$, $j = 4{\cdot}3$ auf der kathodischen Seite (vergl. Seite 93 unten). Sehr deutlich zeigt sich der Einfluss der wechselnden Dissociation des J_3', denn wäre sie konstant, so dürfte die Gestalt der Kurve nur vom Verhältnis j/s abhängen, und zwar wächst die Polarisierbarkeit für gleiche relative Ströme mit diesem Verhältnis. Es ist für $s = 40$, $j = 19$ noch etwas kleiner als für $s = 5$, $j = 2{\cdot}3$; trotzdem ist im erstern Falle diese Polarisation weit grösser, und die (nicht gezeichnete) Kurve fällt fast genau mit der für $s = 5$, $j = 4{\cdot}3$ zusammen, bei der j/s 1·8 mal so gross ist. Der Grund ist der: die Kz-Änderungen des Jodions an der BE werden, je kleiner seine Kz schon ist, um so mehr dadurch ausgeglichen, dass die Abnahme der J'-Kz an der Anode die Dissociation des J_3' weiter gehen lässt, die Zunahme der J'-Kz an der Kathode die J_3'-Bildung begünstigt.

Fig. 6 enthält StSpKn mit absoluten Stromdichten oder Stromstärken als Ordinaten. Die Versuchsbedingungen sind so gedacht, dass der kathodische Grenzstrom in einer an J_2 millinorm. Lösung 1 MA beträgt, wie es an meiner grossen BE etwa der Fall war. Die Polarisierbarkeit $p = \frac{d\varepsilon}{dI}$ ist durch die Richtung einer Kurve in einem Punkt in bekannter Weise gegeben und um so grösser, je flacher die Kurve verläuft. Man erkennt anschaulich die schon in den Tabellen angegebenen Unterschiede von p für verschiedene Lösungen und verschiedene Teile derselben Kurve, welche Mannigfaltigkeit es allein ermöglichte, den scheinbaren Widerstand mit einiger Sicherheit als Funktion von p zu erkennen. Die Kurven zweier Lösungen, von denen die eine mehr Jod, die andere mehr Jodkalium enthält, schneiden sich entweder ausser im Nullpunkt noch in einem andern Punkte, wie die für $s = 40$, $j = 2{\cdot}3$ mit der für $s = 5$, $j = 4{\cdot}3$ und die für $s = 100$, $j = 2{\cdot}3$[1]) mit der für $s = 40$, $j = 9$, oder sie berühren sich im Nullpunkt: das tun innerhalb der Genauigkeit der Zeichnung die Kurven für $s = 40$, $j = 1$ und $s = 5$, $j = 4{\cdot}3$, die somit völlig auf verschiedenen Seiten voneinander liegen; anodisch ist stets die eine, kathodisch stets die andere Lösung stärker polarisierbar. Änderung des Jodgehalts bei konstantem s verschiebt die Kurven von einem gewissen anodischen Strom an fast genau parallel, was man bei $s = 40$ sieht, und zwar nehmen die Spannungen mit zunehmendem Jodgehalt erst ab, ändern sich aber dann

[1]) Für anodische Ströme, die 6 MA übersteigen, ist diese Lösung also am schwächsten von allen hier vertretenen polarisierbar. Der nicht gezeichnete kathodische Teil fällt fast mit der Kurve für gleichen Jodgehalt, aber $s = 40$ zusammen.

kaum mehr[1]). Die anodisch nicht gezeichnete Kurve für $s = 40, j = 19$ fällt bis $+3$ MA praktisch mit der für $s = 40$, $j = 9$ zusammen und entfernt sich dann sogar ein wenig nach rechts von dieser. Die nicht gezeichnete Kurve für $s = 5, j = 2{\cdot}3$ (siehe Fig. 4 und 5) fällt anodisch, soweit sie beobachtet und berechnet wurde, fast genau mit der für $s = 5$, $j = 4{\cdot}3$ zusammen; der parallele Verlauf mit der für $s = 5$, $j = 0{\cdot}8$ ist nach dem anodischen Ende durch die Nähe des anodischen Grenzstroms begrenzt.

Die Polarisation durch einen und denselben relativ schwachen Strom kann man proportional p_0, dem Wert von p für $I = 0$, setzen. Man könnte vermuten, diese Polarisierbarkeit müsste bei allmählicher Sättigung einer *KJ*-Lösung mit Jod nach Erreichung eines Minimums deshalb schon vor der Sättigung wieder zunehmen, weil schliesslich die Abnahme des freien J' die Polarisierbarkeit mehr erhöhe, als die Zunahme des Jods sie vermindert, zumal die J'-Kz mit einer höhern Potenz auf die Spannung wirkt, als die Jod-Kz. Aber die Rechnung zeigt, dass das Ansteigen vom Minimum bis zur Sättigung mit Jod bei allen *KJ*-Kzn sehr gering ist (und zwar wieder wegen der wechselnden Dissociation des J_3'), dass vielmehr die Polarisierbarkeit zwischen halber und voller Sättigung praktisch völlig konstant ist. Das konnte ich an einer 40- und einer 100-mln *KJ*-Lösung experimentell bestätigen: bis zur halben Sättigung sank die [unkorrigierte][2]) Spannung bei dem benutzten Strom und war kathodisch grösser als anodisch, von da ab konnte keine Änderung mehr nachgewiesen werden; kleine Schwankungen verursachte die lange Versuchsdauer, bei der die Diffusionsbedingungen sich ändern mussten. Das bemerkenswerte Ergebnis, dass eine Jodidlösung, die halb bis ganz mit Jod gesättigt ist, eine von der Jod-Kz unabhängige Polarisierbarkeit besitzt, ist eine durch den Spannungsabfall im Elektrolyten nicht gestörte Bestätigung dafür, dass nur Kz-Polarisation herrscht.

Wie die direkt beobachteten, unkorrigierten StSpKn aussehen, lässt sich leicht sagen, auch ohne sie aufzuzeichnen. Wäre w immer konstant gleich w_0, so hätte man einfach die zu einer Ordinate (Stromstärke) gehörigen Abscissen (Spannungen) der berechneten Kurve und der in Fig. 6 gleichfalls gezeichneten Geraden $\varepsilon = Iw_0$ zu addieren,

[1]) Auf eine konstante Elektrode bezogen, sind sie in diesem Gebiet bei kleinem j konstant und wachsen schliesslich mit steigendem j.

[2]) Dass dies schon für die unkorrigierten Spannungen gelten würde, war zu erwarten, denn da I und bei halber bis ganzer Sättigung auch p und damit w konstant ist, ist die Korrektion Iw überall die gleiche.

um die beobachtete Kurve zu erhalten. Tatsächlich muss statt dieser Geraden eine für verschiedene Lösungen verschiedene Kurve $\varepsilon = Iw$ benutzt werden. Sie liegt um so flacher, je flacher auch die berechnete Kurve liegt, nämlich je grösser bei ihr p ist. Solange die berechnete Kurve geradlinig verläuft, tut es auch die zu addierende; wo sie sich gegen die I-Achse krümmt, krümmt sich die zu addierende Kurve in demselben Sinne, weil p kleiner wird; auch gegen die ε-Achse krümmen sich beide Kurven gleichzeitig, weil dann p grösser wird. Doch krümmt sich die Kurve $\varepsilon = Iw$ immer schwächer als die berechnete StSpK, bei Annäherung an einen Grenzstrom nähert sie sich indessen asymptotisch derselben Geraden $I =$ konst., wie die StSpK. Alles in allem wird das Gesamtbild der Kurven kaum verändert; die Krümmungen werden etwas abgeschwächt, und zwar nicht so stark, wie sie durch konstanten scheinbaren Widerstand würden abgeschwächt werden. Auch die Lage der Kurven zueinander wird nicht geändert, und wenn sich zwei Kurven schneiden oder im Nullpunkt berühren, so ändert sich darin nichts, nur die Lage der Schnittpunkte wird etwas anders. Dasselbe gilt von den Kurven, die man erhält, wenn man von den beobachteten Spannungen Iw_0 abzieht (w_0 mit Wechselstrom bestimmt); diese Korrektion muss man ja mindestens anbringen, ohne damit eine Hypothese einzuführen.

Dieses Bild, nämlich beobachtete Spannung gleich der berechneten vermehrt um Iw, wo w nur von p abhängt, hat sich nun, wie die Tabellen 15—30 zeigen, mit Fehlern von höchstens einem Millivolt (bei kleinen Spannungen sind die Fehler weit kleiner; relativ betragen sie nur bei ganz vereinzelten Beobachtungen mehr als 5 %) bestätigt, wenn man von wenigen hohen anodischen Beobachtungen, wo die Berechnung unsicher wird, und von kathodischen Spannungen nahe dem Grenzstrom absieht, wo diese Fehler das Bild am wenigsten stören. Die weitgehende Ähnlichkeit dieses Bildes mit dem der berechneten Kurven bei so verschiedener Lage der einzelnen Kurven könnte allein schon als Beweis genügen, dass keine andere Art von Polarisation mitspielt als Kz-Polarisation, dass die Abweichungen sekundärer Art sind, nicht die Elektrodenpotentiale selbst betreffen.

5. Einfluss der Rührgeschwindigkeit.

Einige Versuche wurden auch mit verminderter Rührgeschwindigkeit (etwa 100 Umdrehungen in der Minute) gemacht. Es fanden sich für denselben relativen Strom etwas kleinere Spannungen als bei stärkerer Rührung; darin glaubte ich erst ein Anzeichen einer messbar

Tabelle 31.

Versuch C 6a (vgl. Tabelle 23 und S. 91 oben). Grosse BE. **$s = 5$, $j = 0.65$.** $w_{01} = 1.85$, $w_0 = 1.80$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w ber.*
— 0·382 (r = 105)							
— 0·28	— 0·73	— 26	135	— 24	— 21·5	16	7·0
+ 0·28	+ 0·725	+ 13	39	+ 12	+ 12·3	2·5	3·7
— 0·39 (r = 110, j = 0·645 titriert)							
— 0·355	— 0·92	— 50·5	420	— 45	— 38	35	14·5
— 0·385 (r = 110)							
+ 0·45	+ 1·17	+ 20·8		+ 19·2	+ 18·8	5·45	
+ 0·93	+ 2·40	+ 40	39	+ 36·5	+ 36·5	3·75	3·7
+ 0·197	+ 0·505	+ 9·4		+ 8·7	+ 8·8	3·05	
— 0·197	— 0·505	— 13·2	80	— 12·2	— 12·2	5·1	5·1
— 0·072	— 0·184	— 4·3	57	— 4·0	— 3·8	7·0	4·3
+ 0·0715	— 0·182	+ 3·6	39	+ 3·35	+ 3·35	3·5	3·7
— 0·395 (r = 120, j = 0·63 interpoliert)							

Tabelle 32.

Versuch C 22. Grosse BE. **$s = 100$, $j = 2.72$.** $w_{01} = 1.85$, $w_0 = 1.65$.

I	i	ε beob.	p	ε korr.	ε ber.	w beob.	w ber.*
— 1·93 (r = 104)							
— 1·78**	— 0·912	— 38·5	75	— 30·5	— 32·5	3·4	4·5
— 1·98							
— 1·61	— 0·815	— 26·2	36	— 21	— 23	2·0	3·2
— 0·895	— 0·457	— 10·5	10	— 8·6	— 8·6	2·1	2·15
+ 0·895	+ 0·457	+ 7·3	5·5	+ 5·55	+ 5·7	1·78	1·95
+ 1·84	+ 0·94	+ 13·8		+ 10·2	+ 10·3	1·9	
— 1·94, dann — 1·96							
+ 2·97	+ 1·52	+ 20·8		+ 15·4	+ 14·6	2·1	
+ 6·1	+ 3·1	+ 36·5	2·7	+ 25·5	+ 24·7	1·93	1·82
+ 10·9	+ 5·57	+ 59		+ 39	+ 37	2·02	
+ 20·3	10·35	+ 104		+ 67	+ 60·5***	2·15	
— 1·96							
— 0·47	— 0·24	— 5·1	10	— 4·1	— 4·0	2·35	2·15
+ 0·47	+ 0·24	+ 4·15	5·5	+ 3·25	+ 3·2	2·02	1·95
+ 0·23	+ 0·12	+ 2·07		+ 1·62	+ 1·68	1·70	
— 0·23	— 0·12	— 2·3	10	— 1·8	— 1·85	1·95	2·15
— 1·90 (r = 106)							

* Da die Werte von $w_0$ber. in Tabelle 35 und 36 zusammengestellt sind, ist hier der aus der Interpolationsformel folgende, zur Korrektion von ε benutzte scheinbare Widerstand angeführt.

** Mittel aus zwei Beobachtungen.

*** Die gegen die Berechnung zu grossen Spannungen am anodischen Ende finden sich auch im vorangehenden Versuch mit gewöhnlichem r; die Abweichungen sind zu gross, um durch Berechnung mit $Q = 1.46$ oder Korrektion mit anderm w_0 zu verschwinden, und rühren wahrscheinlich daher, dass $s < 100$ war.

langsamen chemischen Rk zu sehen, denn je mehr man die Diffusion durch Rühren erleichtert, desto weniger kann die Geschwindigkeit der chemischen Rk mit der Diffusion konkurrieren[1]), desto grösser wird die Überspannung im Verhältnis zur Kz-Polarisation. Aber auch unter der meiner Theorie entsprechenden Annahme, dass die Beziehung zwischen p und w nicht von der Stärke des Rührens abhängt, müssen die Abweichungen zwischen $\varepsilon_{beob.}$ und $\varepsilon_{ber.}$ bei verminderter Rührgeschwindigkeit kleiner werden. Denn da I bei gleichem relativen Strom mit I_1 kleiner wird, w_0 aber ungeändert bleibt, wird Iw_0 kleiner, und auch die weitere Abweichung Iw' wird etwas kleiner, da w' nicht in demselben Verhältnis steigt, wie p zu- und I abnimmt (p wird ja bei gegebenem relativen Strom in demselben Verhältnis grösser wie I kleiner). Tabelle 31 und 32 zeigen, dass die mit Hilfe der gleichen Beziehung zwischen w und p wie sonst korrigierten Spannungen mit den berechneten grösstenteils ebenso gut übereinstimmen wie bei gewöhnlicher Rührgeschwindigkeit.

Etwas ungenauer sind die Versuche mit kleiner Rührgeschwindigkeit dadurch, dass der Motor bei verminderter Geschwindigkeit ungleichmässiger lief, daher I_1 schwerer zu interpolieren ist. Speziell die Berechnung von w wird ungenauer, da die Differenzen Iw, wie gesagt, kleiner sind. Dass aber w und seine Abhängigkeit von p unverändert ist, zeigt folgende Zusammenstellung (Tabelle 33—37) aus den Versuchen, die nacheinander mit verschiedener Rührgeschwindigkeit gemacht wurden, ohne etwas am Apparat zu verschieben[2]). Die Spalte $\frac{\varepsilon_{beob.} - \varepsilon_{ber.}}{\varepsilon_{ber.}}$

Tabelle 33.

Versuch B 15*. Grosse BE. $s = 40$, $j = 2{\cdot}2$.

r	i etwa	Zahl der Beob.	$\frac{\varepsilon\,\text{beob.} - \varepsilon\,\text{ber.}}{\varepsilon\,\text{ber.}}$	w	p	w_0 ber.
gross	+ 4·3 bis + 1	7	0·60	2·05	3	1·85
gross	+ 0·3 bis — 0·1	3	0·44	2·1	$4^1/_2$	1·83
klein	+ 3·5 bis + 0·6	2	0·37	2·25	5	1·93
gross	— 0·1 bis — 0·5	3	0·41	2·4	7	1·95
klein	+ 0·1 bis — 0·1	2	0·21	1·85	9	1.45
gross	— 0·7	1	0·39	3·1	14	2·2

* In Tabelle 33, 35 und 36 wurde natürlich nicht in der angegebenen, nach p geordneten Reihenfolge beobachtet, sondern erst alles bei grosser und dann alles bei kleiner Rührgeschwindigkeit.

[1]) Ein schönes Beispiel dafür liefert die Arbeit von Farup über die Geschwindigkeit der elektrischen Reduktion von Azobenzol: Diese Zeitschr. **54**, 231 (1906).

[2]) Letzteres gilt nur für den Wechsel der Rührgeschwindigkeit, nicht z. B. zwischen den Versuchen C1a bis C2b (Tabelle 34).

Tabelle 34.

Grosse BE. $s = 40$, $j = 9$—10.

r	i etwa	Zahl der Beob.	$\frac{\varepsilon\,\text{beob.} - \varepsilon\,\text{ber.}}{\varepsilon\,\text{ber.}}$	w	p	w_0 ber.	w ber.*
Versuch C 1a. $j = 9{\cdot}1$. $2a_r = 1{\cdot}02$.							
gross	+ 0·7 bis — 0·5	6		2·25	$3^1/_2$	2·00	
	— 0·73	1		2·15	$6^1/_4$		2·4
	— 0·9	1		2·7	16		2·9
Versuch C 1b. BE frisch platiniert, aber nicht gegen Strömungsrichtung gedreht. $j = 10{\cdot}2$. $2a_r = 0{\cdot}91$.							
gross	+ 0·9 bis — 0·6	8		2·35	4	2·05	
	— 0·87	1		2·43	12		2·8
Versuch C 2a. Die am Schluss des vorigen Versuchs durch die Erwärmung auf 20° an der BE abgeschiedenen Luftblasen durch Austauchen entfernt. $j = 10{\cdot}05$. $2a_r = 0{\cdot}80$**.							
gross	+ 0·7 bis — 0·6	3		2·25	5	1·93	
	— 0·88	1		2·22	16		2·9
Versuch C 2b. BE gegen Strömungsrichtung gedreht. $j = 9{\cdot}95$. $2a_r = 1{\cdot}0$.							
gross	+ 0·7 bis — 0·7	6	0·60	2·27	4	2·00	
	— 0·9	1		2·28	14		2·9
Versuch C 3a. $r = 105$—130. $j = 9{\cdot}9$. $2a$ auf $r = 115$ reduziert $= 0{\cdot}64$. Lösung hat $2^1/_2$ Stunden im Versuchsgefäss gestanden.							
klein	+ 0·9 bis — 0·5	6	0·41	2·24***	$5^1/_2$	1·90***	
	— 0·88	2		2·50	19		2·9
Versuch C 3b. $j = 9{\cdot}8$. $2a_r = 1{\cdot}03$.							
gross	+ 0·7 und — 0·7	2	0·62	2·26	4	1·98	

* Berechnet nach der Interpolationsformel nicht mit dem Seite 79 genannten w_{01}-Mittelwert der ganzen Versuchsreihe, sondern dem aus dem einzelnen Versuch und zwar den Beobachtungen mit kleinstem p berechneten w_0. Dass in diesen Lösungen bei grösserm p w stets kleiner gefunden wurde, als der Interpolationsformel entspricht, wurde schon S. 89 erwähnt.

** Diese Verkleinerung kommt jedenfalls von einer geringen Drehung der BE, wogegen sie ja nach S. 21 dann sehr empfindlich ist, wenn sie nicht schon gegen die Strömungsrichtung gedreht ist.

*** Hier zeigt sich allerdings mehr w selbst (bei kleinem p) als $w_{0\,\text{ber.}}$ von r unabhängig.

zeigt ferner, dass in der Tat bei kleinem r die relative Abweichung der direkt beobachteten von der berechneten Spannung kleiner ist.

Somit bestätigen auch die Versuche mit veränderter Rührgeschwindigkeit alle Schlüsse, die sich aus dem Bestehen einer Beziehung zwischen w und p ziehen lassen.

Tabelle 35.

Grosse BE. **$s = 5$, $j = 0·7—0·62$.** Versuch C 5 und C 6 b (ausführlich Tabelle 23); C 6 a (ausführlich Tabelle 31).

r	p	Zahl der Beob.	$\frac{\varepsilon \text{ beob.} - \varepsilon \text{ ber.}}{\varepsilon \text{ ber.}}$	w	w_0 ber.
gross (C 5)	25	5	0·10*	2·5*	1·5*
gross (C 6 b)	23	2	0·13	3·4	2·1
klein	39	5	0·08	3·65	1·8
gross	43	2	0·10	3·7	1·75
klein	57	1	0·13	7·0	2·9
gross	70	2	0·105	4·5	1·7
klein	80	1	0·08	5·1	1·8
klein	135**	1		16	
gross	155	1		9	

Tabelle 36.

Grosse BE. **$s = 100$, $j = 2·2 - 2·7$.** Versuch C 21 a *Hg*-haltige Lösung (siehe Seite 86 zu Tabelle 20); C 21 b frische, *Hg*-freie Lösung, beide mit gewöhnlicher Rührgeschwindigkeit; C 22 (ausführlich Tabelle 32).

r	i	p	Zahl der Beob.	$\frac{\varepsilon \text{ beob.} - \varepsilon \text{ ber.}}{\varepsilon \text{ ber.}}$	w	w_0 ber.
gross (b***)	+ 10 bis + 1·5	1·5	3	0·90	1·94	1·83
gross (a)		1·8	3		1·87	1·75
klein		2·7	4	0·55	2·05	1·85
gross (b)	+ 1 bis 0	3·2	4	0·50	1·97	1·76
gross (a)		4	4		1·85	1·63
klein		5·5	4	0·30	1·85	1·57
gross (b)	0 bis — 0·5	6	3	0·42	2·17	1·81
gross (a)		8	3		2·10	1·67
klein		10	3	0·25	2·15	1·65
gross (b)	ca. — 0·83	22	1	0·30	2·6	1·60
gross (a)		33	1		2·33	1·24
klein		36	1	0·14	2·0	1·02
gross (b)	ca. — 0·92	47	1	0·26	2·95	1·35
gross (a)		70	1		2·77	1·05
klein		75	1	0·19	3·4	1·24

Tabelle 37 †.

Kleine BE. Versuche C 9a, C 9b und C 10a. **$s = 40$, $j = 9$.**

r	p	Zahl der Beob.	w	w_0 ber.
gross (C 9a)	14	7	5·85	5·3
klein (C 9b)	22	7	6·2	5·4
gross (C 10a)	14	3	6·0	5·4

* Unsicher infolge rascher Änderung von I_1.

** Bei diesen für die grosse *BE* äusserst hohen *p*-Werten wird *w* sehr ungenau, da ε (und auch *p*) stark von kleinen Fehlern des interpolierten I_1 beeinflusst wird.

*** b ist Versuch C21 b, a entsprechend. † Bei höherm *p* ist *w*, wie stets in diesen Lösungen, unregelmässig und meist zu klein.

In Tabelle 34 sind gleichzeitig Versuche untergebracht, die die Konstanz von $w_0$ber. bei verschiedenen auf I_1 wirkenden Änderungen zeigen; in Tabelle 36 zeigt Versuch C. 21a, was schon Tabelle 20 bewies, dass ein kleiner *Hg*-Gehalt der Lösung keinen grössern Einfluss hat, als auch durch Verschiebung beim Wechseln der Lösung erklärt werden kann.

Im Anschluss hieran seien einige Versuche wiedergegeben, die den Einfluss kleiner Änderungen der Versuchsbedingungen auf I_1 und w zeigen (Tabelle 38). Die HE befand sich immer auf derselben Seite der BE in deren Ebene, und zwar auf derselben Seite wie gewöhnlich, so dass bei der gewöhnlichen Rührrichtung die Flüssigkeit erst an der HE, dann an der BE vorbeistrich. Ob die verschiedene Abhängigkeit des scheinbaren Widerstandes von p zufällig ist oder wirklich auf der verschiedenen Anordnung beruht, muss dahingestellt bleiben[1]). Aus dem Versuch unter gewöhnlichen Bedingungen C 8b ($p = 3^1/_2$) folgt $w_{01} = 1{\cdot}95$, während die erste Bestimmung mit Wechselstrom, C 28, 1·85 lieferte.

Tabelle 38.

Grosse BE. $s = 40$, $j = 9{\cdot}5$. HCl = 10 mln. Versuch C 7a gewöhnliche Rührrichtung, BE von der Strömungsrichtung abgekehrt (siehe „Schema der Anordnung"); C 7b umgekehrte Rührrichtung, BE der Strömung zugekehrt, die HE wird von der an der BE vorbeigestrichenen Flüssigkeit bespült*; C 8a ebenso, nur BE von der Strömung abgekehrt; C 8b gewöhnliche Bedingungen. r überall gewöhnlich.

Versuch	Schema der Anordnung**	$2a_r$	Zahl der Beob.	p	w	w_0 ber.
			6	4	2·33	2·05
C 7a		0·86	1	10	2·3	1·77
			1	22	2·2	1·35
			4	$4^1/_2$	2·45	2·1
C 7b		0·83	1	$7^1/_2$	2·5	2·0
			1	18	3·2	2·1
			3	$4^1/_2$	2·22	1·93
C 8a		0·79	1	9	2·13	1·66
			1	18	2·5	1·65
			3	$3^1/_2$	2·04	1·82
C 8b		1·00	1	8	2·18	1·73
			1	17	2·35	1·55

* Dass dadurch etwas von der an der BE veränderten Lösung an die HE gelangt, scheint mir ausgeschlossen.

** Der Winkel, um den die BE gedreht war, ist übertrieben dargestellt.

6. Die bisher noch nicht mitgeteilten Versuche.

Die meisten Versuche sind bereits in den bisherigen Abschnitten mehr oder weniger ausführlich wiedergegeben. Die übrigen zeigen nichts Neues, seien aber der Vollständigkeit halber summarisch mitgeteilt.

[1]) Da in der benutzten Lösung die Beziehung zwischen w und p schon unter gewöhnlichen Bedingungen unregelmässig ist, zudem p wenig wechselt, so ist diese Lösung, was ich damals noch nicht wusste, ungeeignet für diese Versuche. Lehrreicher wäre es ferner gewesen, w_0 direkt zu messen.

Tabelle 39. Grosse BE.

i	Zahl der Beob.	p	w	w ber.*	w_0 ber.
1. Versuch B 18b (zum Vergleich mit B 18a, Tabelle 9). **$s = 40$, $j = 2·3$.** $w_{01} = 1·92$, $w_0 = 1·84$ in Übereinstimmung mit dem Versuch.					
+ 4 bis + 0·6	2	$3^1/_2$	2·08	2·07	1·86
— 0·1 bis — 0·3	2	7	2·5	2·25	2·05
— 0·77	1	20	3·2	2·9	2·05
— 0·90	1	44	5·0	3·9	2·35
2. Versuch B 32 (zum Vergleich mit B 31, Tabelle 9). **$s = 5$, $j = 0·8$.** $w_{01} = 1·92$, $w_0 = 1·86$.					
+ 2·2 bis + 0·7	3	21	3·35	2·95	2·1
+ 0·25 bis — 0·25	4	27	2·25	3·2	1·3
— 0·70	1	60	4·8	4·6	1·95
3. Versuch C 31. **$s = 40$, $j = 2·7$.** $w_{01} = 1·85$, $w_0 = 1·76$.					
+ 2·2 bis — 0·15	5	5	1·97	2·05	1·7
— 0·38	1	$8^1/_2$	2·05	2·25	1·62
— 0·90	1	45	2·7	3·8	1·26

Tabelle 40. Kleine BE, alte Versuchsreihe.

i	Zahl der Beob.	p	w	w ber.*	w_0 ber.
1. Versuch C 31. **$s = 40$, $j = 2·8$.** $w_{01} = 5·1$, $w_0 = 4·85$.					
+ 4 bis 0	5	17	5·7	5·4	5·1
0 bis — 0·5	2	35	5·5	5·9	4·55
— 0·90	1	190	8·8	9·3	4·6
2. Versuch D 16. **$s = 100$, $j = 2·5$.** $w_{01} = 5·9$, $w_0 = 5·3$.					
+ 13 bis + 3	3	$6^1/_2$	5·2	5·6	4·9
+ 1·5 bis + 0·2	4	14	5·5	5·85	5·0
— 0·2 bis — 0·4	2	29	7·3	6·3	6·2
— 0·88	1	150	11·5	9·2	6·6

3. Versuche C 9a bis 10a (siehe Tabelle 37): **$s = 40$, $j = 9$,** $HCl = 10$ mln.
Versuch C 10b: neue Lösung; **$s = 40$, $j = 9·8$.** $HCl = 0·1$ mln.

		$HCl = 10$ mln			$HCl = 0·1$ mln		
i	p	Zahl der Beob.	w	w_{01} ber.**	Zahl der Beob.	w	w_{01} ber.**
+ 0·9 bis — 0·6	14	10	5·9	5·7	7	5·4	5·1
"	22	7	6·2	5·8			
— 0·65 bis — 0·85	30	1	5·6	5·0	2	5·8	5·2
ca. — 0·85	50	2	6·5	5·4			
— 0·93	78	1	5·5	4·2	1	4·85	3·6

* Mit dem über jedem Versuch angegebenen, Seite 79—80 entsprechenden w_0.

** Wegen der etwas verschiedenen Leitfähigkeit beider Lösungen sind nicht die Werte von $w_0$ber., sondern erst die von w_{01}ber. direkt vergleichbar.

Zur letzten Gegenüberstellung in Tabelle 40 ist folgendes zu bemerken: Die nächste Wechselstrommessung ergab $w_{01} = 5{\cdot}1$ in Übereinstimmung mit den übrigen Versuchen vor ihr und auch mit Versuch C 10b (kleinstes p) mit nur minimal angesäuerter Lösung[1]). Dass in der stärker sauern Lösung w_{01} grösser gefunden wurde, beruht wahrscheinlich darauf, dass durch Oxydation teils der Vorratslösung, teils der mehrere Tage benutzten fertigen angesäuerten Lösung $s < 40$ war, denn dann war die Polarisation grösser, als in Rechnung gesetzt, also musste w zu gross erscheinen. Gestützt wird diese Annahme dadurch: erstens schied auch die Lösung von C 10b einige Tage später beim Ansäuern etwas Jod aus[2]), enthielt also Jodat. Zweitens war beim Versuch C 10b $\varepsilon_{beob.} - \varepsilon_{ber.}$ für gleiche anodische und kathodische Ströme ($\pm i < 1/2$) gleich (vgl. S. 88 unten), bei den Versuchen C 9a—10a aber anodisch ein wenig grösser, also auch w anodisch grösser als kathodisch, was ebenfalls auf $s < 40$ hinweist[3]).

Danach liegt es nahe, dass auch bei den Versuchen mit ebenso zusammengesetzten Lösungen (HCl stets 10 mln) und der grossen BE (Tabelle 34 und 38) w_0 deshalb meist grösser als aus der nächsten Wechselstrommessung C 28 und den benachbarten Versuchen mit andern Lösungen erscheint, weil $s < 40$ war[4]). In der neuen Versuchsreihe wurde, wie schon gesagt, für hinreichend genaue Einhaltung der angegebenen Kzn gesorgt.

Tabelle 41.

Mittlere BE (vgl. S. 23 und 91), kleine HE.

i	Zahl der Beob.	p	w	w ber.*
1. Versuch G 10. $s = 100$, $j = 1{\cdot}1$. $w_0 = 3{\cdot}45$ gemessen.				
+ 7 bis + 1·5	4	6	3·8	3·7
+ 1 bis 0	2	17	3·5	4·05
— 0·38	1	40	4·6	4·6
— 0·68	1	76	5·1	5·5
— 0·85 und — 0·90	2	205	5·85	8·7
— 0·95	2	520	10·7	16·3
2. Versuch G 8. $s = 40$, $j = 9$. $w_0 = 3{\cdot}73$ gemessen.				
+ 0·6 und — 0·6	2	10	3·9	4·2
— 0·82	2	21	4·2	4·5
— 0·88 und — 0·94	2	43	4·55	5·1

* Nach Gleichung 21b mit $1{\cdot}57\,p$ statt p; ebenso in Tabelle 44.

---

[1]) Vermutlich war sie tatsächlich neutral, da die zugesetzte Säuremenge zur Zerstörung von Jodat verbraucht wurde.

[2]) Unter „Ausscheidung" von Jod verstehe ich hier im Gegensatz zu „Abscheidung" Bildung von gelöst bleibendem Jod. j stieg um etwa 0·4, also sank s um 0·8. In der Lösung C 9a—10a muss $s - 40$ noch grösser als 0·8 gewesen sein, um den Unterschied zu erklären.

[3]) Dies und die Vergrösserung von w überhaupt liesse sich aber auch durch Pt-Gehalt der ältern Lösung erklären.

[4]) Auch hier gilt das in voriger Fussnote Gesagte.

Über die einzigen im Kapitel „Beobachtete StSpKn" noch nicht genannten Versuche unter gewöhnlichen Bedingungen mit der grossen und der kleinen BE, C 17 und D 5, enthält Tabelle 10 (S. 73) genügende Daten.

Von den Versuchen mit der grossen HE bringt Tabelle 42 den einzigen der alten Versuchsreihe; auch hier steigt w fast normal mit p. In der neuen Versuchsreihe ist von den Versuchen mit der kleinen BE und grossen HE einer in Tab. 29, Seite 97, ausführlich mitgeteilt; die übrigen in Tabelle 11, Seite 75 genügend erwähnt bis auf folgende mit $s = 40$, j um 10 (Tabelle 43). Ausserdem fehlen nur noch Versuche mit der mittlern BE (0·53 qcm) und der grossen HE (Tabelle 44).

Tabelle 42.

Grosse BE, grosse HE.

Versuch D 7. $s = 40$, $j = 2·2$. $w_0 = 2·3$ gemessen.

i	Zahl der Beob.	p	w	w ber.
+ 3·5 bis — 0·25	8	5	2·6	2·6*
— 0·44	1	11	2·7	2·9
— 0·82	1	28	3·1	3·7
— 0·90	1	50	4·1	4·6

* Bei der Berechnung von w ist unter der Annahme, dass nicht der relative, sondern der absolute Zuwachs w' so gross ist wie mit der kleinen HE, zu $w_0 = 2·3$ $w' = \varphi w_0$ nach Gleichung 21a addiert, wobei $w_0 = 1·85$ gesetzt ist, entsprechend dem Gesamtmittel für grosse BE mit kleiner HE, $w_{01} = 1·95$.

Tabelle 43.

Kleine BE, grosse HE.

1. Versuch G 1. $s = 40$, $j = 9·5$, $w_0 = 6·25$ gemessen.

p	Zahl der Beob.	w	w ber. (Gl. 21b)
13	11	7·1	6·9
23	1	7·0	7·2
35	2	7·6	7·6
100	2	9·6	9·4
2. Versuch F 21. $s = 40$, $j = 9·4$. $w_0 = 5·9$ gemessen.			
12	6	6·85	6·5
40	2	6·7	7·3
150	1	6·6	10

Tabelle 44.

Mittlere BE, grosse HE.*

1. Versuch G 11. $s = 100$, $j = 1·1$. $w_0 = 4·15$ gemessen.

6	4	4·75	4·5
17	2	4·65	4·9
40	1	5·6	5·6
62	1	6·3	6·2
210	4	5·35**	11
800	1	18	28

* Siehe * zu Tabelle 41.

** Auch die vier Einzelwerte sind alle beträchtlich kleiner als berechnet.

2. Versuch G 7. $s = 40$, $j = 9{\cdot}1$. $w_0 = 4{\cdot}12$ gemessen.

p	Zahl der Beob.	w	w ber.
8	6	4·8	4·55
22	3	4·8	5·0
50	2	5·1	5·8

3. Versuch G 14 siehe Tabelle 24, S. 90.

Bei allen Versuchen mit der mittlern BE (Tabelle 41 und 44, auch Versuch G 14, wie die kleinen Werte von $w_{0\,\mathrm{ber.}}$ am kathodischen Ende zeigen) stellt Gleichung 21 b das Steigen von w mit p nur bei kleinem p gut dar, liefert aber bei grossem p viel zu hohe Werte. Vielleicht hängt der darin liegende Unterschied von allen übrigen BEn damit zusammen, dass die Platinierung der mittlern BE nach Seite 23 lückenhaft, von nichtleitenden Stellen unterbrochen war, vielleicht auch umgekehrt damit, dass sie frischer war als bei den andern BEn durchschnittlich.

7. Übersicht über die beobachtete Beziehung zwischen w und p.

Dass tatsächlich w innerhalb der ziemlich weiten Fehlergrenzen wesentlich nur von p abhängt, zeigt folgende Übersicht (Tabelle 45) über das Verhältnis, in dem in allen erwähnten Versuchen w gegenüber w_0 vergrössert gefunden wurde, und das ich entsprechend Gleichung 21 $1 + \varphi$ nennen will. Dabei sind in einer Vertikalreihe alle mit einer bestimmten BE in ähnlich zusammengesetzten Lösungen[1]) gemachten Versuche zusammengestellt. Um die Beobachtungen an verschiedenen BEn vergleichbar zu machen, sind in der gleichen Horizontalreihe die $(1 + \varphi)$-Werte für solche Werte von p untergebracht, die sich umgekehrt wie die a_r verhalten. Die kleinen Zahlen bezeichnen die Zahl der oft auf mehrere Versuche sich verteilenden Beobachtungen, aus denen die darüberstehenden Zahlen als Mittelwerte gewonnen sind. Da nur das Steigen von w mit p gezeigt werden soll, ist bei den alten Versuchsreihen w_0 aus den w-Werten beim kleinsten p berechnet; der zu letzterm gehörige, infolge dieser Berechnung natürlich mit der Interpolationsformel übereinstimmende Wert von $1 + \varphi$ ist in runde Klammern gesetzt, ebenso Zahlen, die nur auf einer Beobachtung beruhen und aus den übrigen bei gleichem p herausfallen. In eckige Klammern gesetzt sind Zahlen, die zu anodisch wieder steigendem p gehören; sie sind nur so weit nach der anodischen Seite aufgenommen[2]), als sie nicht, wahrscheinlich infolge Jodabscheidung, ganz unregelmässig (vgl.

[1]) Angegeben sind die Zusammensetzungen, um die herum die der betreffenden Versuche lagen.

[2]) Es ist keine ganz willkürliche Auswahl getroffen, sondern bis zu einem bestimmten, nur von Versuch zu Versuch wechselnden Betrage von i sind alle, darüber hinaus keine Beobachtung aufgenommen.

S. 80) oder allzu abhängig vom benutzten Q-Wert werden. Hier zeigt sich noch deutlicher als in den einzelnen Tabellen, dass w auch bei anodisch steigendem p steigt.

Wie man sieht, zeigt sich mit einer bereits genannten und gleich zu besprechenden Ausnahme keine bei allen Elektroden wiederkehrende Abhängigkeit der zu einem bestimmten p-Intervall gehörigen Zahlen von der Zusammensetzung der Lösung, also ist höchst wahrscheinlich eine solche Abhängigkeit, wo sie sich bei einer einzelnen Elektrode findet, zufällig. Diese Tatsache scheint mir am meisten gegen die S. 99 genannte Möglichkeit zu sprechen, dass das kathodische Steigen von w spezifisch für die kathodische Polarisation sei, denn dann wäre das Nächstliegende, dass w hauptsächlich vom Potential abhängt; dieses aber geht zwar bei gegebenem s mit p parallel: bei gegebener Polarisation ist es um so kathodischer und gleichzeitig p und damit w um so grösser, je kleiner j ist; bei konstantem j dagegen ist das Potential bei gegebener Polarisation um so kathodischer, je grösser s ist, p und w sind aber namentlich nahe der Polarisation Null um so grösser, je kleiner s ist[1]).

Auch an verschiedenen BEn sind die in derselben Horizontalreihe stehenden, zu vergleichbarem p gehörigen Zahlen so wenig verschieden, dass auch eine für alle BEn gemeinsame Interpolationsformel, die φ als Funktion von $a_r . p$ festsetzt, die Beobachtungen beinahe ebenso gut darstellen würde, wie es mit Hilfe verschiedener Interpolationsformeln gelungen ist.

Dass in Lösungen von der ungefähren Zusammensetzung $s = 40$, $j = 10$ w zu schwach mit p zu-, oft sogar von dem beim kleinsten p erreichten Wert wieder abnimmt, war schon bei den einzelnen Versuchen (mit Ausnahme von G 1, Tabelle 43) und ist auch in Tabelle 44 zu sehen. Es ist nicht etwa die Abhängigkeit von p überhaupt schwächer, sondern w ist beim kleinsten p in durchschnittlich normalem Grade grösser als w_0, wie Tabelle 46 (S. 118) zeigt, und bleibt erst bei grösserm (verglichen mit andern Lösungen indessen immer noch kleinem) p so stark hinter der Berechnung zurück.

Da ich auch bei Versuchen mit j um $2^1/_2$ und verschiedenem s ein Zurückbleiben von w hinter der Interpolationsformel (aber erst bei höherm p) bemerkte, verglich ich noch einmal alle w-Werte mit den Interpolationsformeln unter dem Gesichtspunkt, ob etwa j von Einfluss sei. Das bestätigte sich: bei $j = 1$ steigt w ebenso oft stärker wie schwächer als nach der Formel, und zwar ohne erkennbaren

[1]) Nur bei einen gewissen hohen Betrag überschreitender kathodischer Polarisation wächst p mit s bei konstantem j.

Tabelle 45.

Grosse BE.

p	$s = 100$ $j = 2^1/_2$	$s = 40$ $j = 1$	$s = 40$ $j = 2^1/_2$	$s = 5$ $j < 1$	$s = 5$ $j > 2$	$s = 40$ $j = 10$
$1^1/_2$–3	(1·12) 15		(1·11) 7			(1·11) 10
> 3–5	(1·10) 11		(1·15) 1·17 7 5			(1·15) 24
> 5–8	1·17 13	(1·20) 4	1·32 5			1·16 7
> 8–14	1·24 3	(1·38) 19	1·30 3		1·42 14	1·17 3
> 14–22	1·50 1	1·50 4	1·73 1		1·29 [1·63] 1 1	1·29 5
> 22–36	1·30 2	1·79 4		(1·60) 11	1·54 [1·45] 1 2	
> 36–55	1·70 1	2·05 7	2·15 2	2·08 7	2·25 1	
> 55–85	1·71 3	2·65 3	3·8 1	2·95 5	3·3 1	
> 85–110		3·9 5				
> 110–170				7·2 2		
> 300		6·1 2		14 2		

Kleine BE, neue Versuchsreihe, kleine HE.

$s = 100$ $j = 1$	$s = 100$ $j = 2^1/_2$	$s = 5$ $j = 2^1/_2$	$s = 5$ $j = 4$	$s = 40$ $j = 10$
	1·12 4			
1·07 2	1·11 3			1·10 8
1·19 2	1·18 1			1·05 1
	1·15 1		1·36 4	1·05 1
		1·50 4	1·41 [1·45] 2 2	
1·62 1		1·63 [1·57] 1 2	1·55 1	
1·98 1	1·79 1		[1·63] 1	
3·0 1				
		3·1 1		
4·2 1				

Tabelle 45.

Mittlere BE, beide HEn.					Kleine BE, alte Versuchsreihe.		
$s = 100$ $j = 1$	$s = 5$ $j = 0{\cdot}8$	$s = 40$ $j = 10$	$1{\cdot}57\ p$	p	$s = 100$ $j = 2\frac{1}{2}$	$s = 40$ $j = 2\frac{1}{2}$	$s = 40$ $j = 10$
1·12 8				6—10	(1·06) 8		
		1·14 8		> 10—18	1·12 8	(1·11) 28	(1·10) 17
1·06 4				> 18—30	1·46 2	1·17 7	1·18 8
		1·15 5		> 30—50	1·21 2	1·25 6	1·12 3
1·34 2	1·58 4	1·22 4		> 50—80			1·10 3
1·50 2	[1·86] 2			> 80—130	(1·14) 1		(0·90) 1
	2·4 [2·5] 2 2			> 130—200	2·2 1	1·65 5	
				> 200—300	2·0 1	1·87 2	
1·70 2	2·6 2			> 300—400			
				> 400—600			
3·1 2	4·1 2			600—1000			

Kleine BE, grosse HE.

$s = 100$ $j = 1$	$s = 100$ $j = 2\frac{1}{2}$	$s = 5$ $j = 4$	$s = 40$ $j = 10$	p
1·08 5				6—10
1·21 4	1·08 3		1·14 18	> 10—18
1·11 5			1·13 2	> 18—30
	1·17 2	1·48 4	1·19 3	> 30—50
(1·15) 1		1·45 [1·49] 3 2		> 50—80
1·53 2		1·45 [1·45] 1 2	1·54 2	> 80—130
	(1·19) 1	1·60 [1·49] 1 2	1·12 1	> 130—200
1·60 3		([1·45]) 1		> 200—300
2·45 1				> 300—400
4·5 3	(1·70) 1			> 400—600
(1·71) 1				> 600—1000

Einfluss von s, bei j um $2^1/_2$ (sowie $s = 5$, $j = 4$) steigt w durchschnittlich schwächer als nach der Formel. Die Abweichung von der Interpolationsformel bei gegebenem p ist im untersuchten Bereich ungefähr proportional j und darstellbar durch die Formel:

$$w' = \frac{w'_{\text{Intp.}}}{1 + j\dfrac{ap}{1+bp}} \quad \text{oder} \quad w = w_0\left[1 + \frac{\varphi(p)}{1 + j\dfrac{ap}{1+bp}}\right] \text{ (vergl. Gleichung 21).}$$

wo a und b Konstanten sind, die a_r als Faktor enthalten. Darin kommt zum Ausdruck, dass w zunächst normal steigt, mit andern Worten: $\left(\frac{dw}{dp}\right)_{p=0}$ normal, unabhängig von j ist, und dass der Faktor von j nicht mit wachsendem p beliebig gross wird. Das Verhältnis von w' zum nach Gleichung 21 berechneten Wert sinkt mit steigendem p auf etwa $^1/_2$.

Tabelle 46.

Versuch	HE	w_0	beim kleinsten p: w	beim kleinsten p: w ber.
F 14	klein	6·1	6·7	6·95
F 21	gross	5·9	6·85	6·5
G 1	gross	6·25	7·05	6·9
G 7	gross	4·12	4·8	4·55
G 8	klein	3·73	3·9	4·2

Weshalb die von der Theorie (S. 57—60) geforderte und für sehr verschiedene Lösungen bestätigte Abhängigkeit des scheinbaren Widerstands von p allein nicht streng gilt, sondern auch j einen übrigens nur bei $j = 10$ die Fehlergrenzen überschreitenden Einfluss hat, habe ich nicht aufgeklärt. Vielleicht hängt es mit irgend einer in der gegebenen Ableitung noch nicht berücksichtigten Besonderheit der Potentialverteilung über die BE zusammen. Sehr unwahrscheinlich kommt es mir vor, dass w ganz normal steigt, und nur ε falsch berechnet ist, indem eine bei der Berechnung gemachte Voraussetzung nur für sehr kleine Jod-Kz, aber nicht mehr für $j = 10$ gilt.

Doch kann diese ziemlich geringfügige Abweichung von einer zwischen w und p allein bestehenden Beziehung nicht den Schluss aus dieser erschüttern, dass keine Überspannung besteht, dass der Überschuss der beobachteten Polarisation, vermindert um Iw_0, über die berechnete Kz-Polarisation nicht das Elektrodenpotential selbst betrifft.

Über die viel weniger umfangreichen Versuche mit blankem Platin werde ich demnächst berichten und dabei noch eine andere Erklärungsmöglichkeit für das Steigen von w mit p auch am platinierten Platin bringen.

Ergänzung zu meiner Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks.

Die bei meinen Versuchen über die anodische Auflösung des Zinks[1]) ausgesprochene Vermutung, der scheinbare Widerstand zwischen BE und HE könne lange nicht 1 Ohm betragen, ist durch die hier mitgeteilten Versuche hinfällig geworden, und es ist zu prüfen, ob etwa die Abweichungen zwischen beobachteter und berechneter Spannung auch dort allein auf dem Spannungsabfall im Elektrolyten beruhen können.

Die *Zn*-BE war etwa so gross wie die „grosse" *Pt*-BE, und die Stellung der HE zu ihr war auch ziemlich dieselbe. Wir können also schätzungsweise w_{01} so gross wie an der grossen platinierten BE setzen, zur Sicherheit den grössten beobachteten Wert 2·15. Da die Kz des KNO_3 bzw. *KCl* nur $^3/_4$-norm. war, so wird w_0 etwa 3 Ohm. Eine nur durch die Stromverteilung in der Lösung bedingte Zunahme von w mit p kann höchstens so gross sein wie der kleinste Betrag, der dafür in irgend einem Fall beobachtet wurde, also wie am platinierten *Pt*. $p = \frac{d\varepsilon}{dI}$ (der berechneten StSpK entnommen) betrug bei an $^1/_2$ *Zn* 10 mln Lösung etwa 1, bei daran 1 mln Lösung etwa 10[2]), und bei letzterm p steigt an der grossen *Pt*-BE w nur von 3 auf rund 4 Ohm.

Das Bild ändert sich dadurch nicht wesentlich: Erklärt werden durch den Spannungsabfall in der Lösung höchstens die Abweichungen in 1 mln Lösung, wo sie ohnehin innerhalb der Unsicherheit liegen, mit der der DK bekannt ist. Ein Widerstand von 14 Ohm, wie er sich bei der Auflösung von gewöhnlichem Zink in 10 mln Zinksalzlösung fand (siehe Tabelle 5, II, S. 103), kann nicht herauskommen. Dort kommt, da $\varepsilon_{\text{beob.}} / \varepsilon_{\text{ber.}}$ schon 7·5 ist, die Unsicherheit der berechneten Spannung nicht mehr in Betracht. Wo dies Verhältnis noch grösser (oder bei 5 mln Lösung grösser als 4) ist, lässt sich die Abweichung erst recht nicht durch scheinbaren Widerstand erklären.

Die damals gegebene Erklärung durch einen „Übergangswiderstand" war theoretisch falsch, denn eine Deckschicht muss, sofern sie die Auflösung des Metalls überhaupt zulässt, porös sein[3]); dann kann aber von keinem Übergangswiderstand, sondern höchstens von einem erhöhten

[1]) II, S. 101.

[2]) Berechnet mit $a = 1$; ein Fehler dieser Annahme hat auf p keinen in Betracht kommenden Einfluss.

[3]) Auch wenn sie lückenlos, aber für Zinkionen durchlässig (also elektrolytisch leitend) sein sollte, überwiegt, wie ich berechnet habe, wahrscheinlich die Diffusionshemmung über den galvanischen Widerstand.

„Ausbreitungswiderstand" im Elektrolyten (vgl. S. 34) die Rede sein. Viel grösser als diese (scheinbare) Polarisationserhöhung muss dann die Steigerung sein, die die Polarisierbarkeit dadurch erfährt, dass die Auflösung nur an den freien Stellen, also mit grösserer Stromdichte erfolgt.

Indem ich für Zink eine poröse, aus einem Oxyd oder Hydroxyd bestehende Deckschicht annehme, schliesse ich mich den Ausführungen von Haber und Goldschmidt[1]) über die Passivität des Eisens an. Ich will ein Metall dann „schwach passiv" nennen, wenn es sich, wie „aktives" Eisen, zwar mit voller Stromausbeute anodisch auflöst, aber ein zu edles Ruhepotential zeigt. Noch schwächer passiv ist nach meinen Versuchen das Zink in minimal saurer Lösung, indem es zwar zu stark anodisch polarisierbar ist, aber nach bisherigen Versuchen fast das Ruhepotential des reinen Metalls zeigt[2]). Das lässt vermuten, dass ein noch weit grösserer (bei meinen Versuchen sehr wechselnder) Teil der Oberfläche frei ist, als beim aktiven Eisen.

Weit stärkere Passivität wiederum fand W. Müller[3]) bei der anodischen Auflösung des Zinks in alkalischer Lösung; so geringe Abweichungen von der Theorie, wie ich sie auch in saurer Lösung fand, konnten mit seiner Untersuchungsmethode allerdings nicht gefunden werden. Die Beobachtung der StSpK ist wohl die empfindlichste Probe selbst für die schwächste Passivität.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen unter Wasserstoffentwicklung habe ich mir jetzt die Vorstellung gebildet, dass nicht der Widerstand der Lokalelemente, wie Palmaer und Ericson-Aurén[4]) annehmen, sondern ihre Polarisation die Geschwindigkeit bestimmt und während der Auflösung der E. K. fast gleich wird. Für die Polarisation sind beim Zink, wie auch meine Versuche über seine anodische Auflösung trotz der gegen die Theorie zu grossen Spannungen zeigen, die Anoden weniger massgebend als die Kathoden, und an diesen ist es bei beliebigen Metallen meist das Steigen der Überspannung mit zunehmender Stromdichte, das die Geschwindig-

[1]) Z. f. Elektroch. **12**, 49 (1906), insbesondere S. 62—68. Ihre Auffassung hat inzwischen Stützen gefunden durch McCheyne, Gordon und Clark, Z. f. Elektroch. **12**, 769 (1906) und für alkalische Lösungen durch E. Müller und Spitzer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 321 (1906).

[2]) Ob das auch bei meinen Versuchen der Fall war, habe ich nicht geprüft; nach II, S. 101, muss die Abweichung mindestens in einigen Fällen einige Hundertstel Volt betragen haben.

[3]) Z. f. Elektroch. **11**, 755 (1905).

[4]) Diese Zeitschr. **39**, 1 (1902) und **45**, 182 (1903).

keit der Wasserstoffentwicklung begrenzt und es oft nicht zur Verarmung der Säure an den Kathoden kommen lässt, auch wenn die E. K. die Überspannung für beginnende H_2-Entwicklung um mehr als 0·15 Volt übertrifft. Mit dieser Auffassung ist Identität der Anoden und Kathoden ebensogut vereinbar, wie ihre räumliche Trennung.

Nachtrag zu dieser Ergänzung.

(Abkürzung: AG = Auflösungsgeschwindigkeit.)

Kurz nach Einsendung des Manuskripts las ich die neue Abhandlung von Ericson-Aurén und Palmaer, Diese Zeitschr. **56**, 689, die ich mit A III bezeichnen will, während ihre frühere Arbeit, Diese Zeitschr. **45**, 181, A II heissen soll. Dieser Kritik gegenüber bemerke ich, dass ich stets neben der E. K. die Überspannung für massgebend dafür gehalten habe, ob die Verarmung so weit geht, dass nur Diffusion gemessen wird, nur kam das früher nicht so deutlich zum Ausdruck (I, S. 82). Ich kann also, ohne frühere Grundansichten umzustossen, den Herren E. und P. in allem[1]) zustimmen, womit sie zeigen, dass die AG von Metallen in vielen Fällen (z. B. während der Induktionsperiode) nicht durch Diffusion bestimmt ist, und weiche nur darin von ihnen ab, dass ich dem galvanischen Widerstand der Lokalelemente keine entscheidende Rolle zuspreche. Eine solche können E. und P. bis jetzt aus folgenden Gründen nicht beweisen:

1. Ihre Formel ist unvollständig, weil sie nicht nur die Verarmung, sondern auch das Steigen der Überspannung mit der Stromdichte vernachlässigt, von dem sie selbst (A II, S. 192) sagen, dass es eine direkte Messung der E. K. der Lokalelemente unmöglich macht.

2. Ihre Konstante A unterscheidet sich in HCl und H_2SO_4 viel zu stark, als dass der Unterschied, wie die Verff. A II S. 184 behaupten, durch Bildung von saurem Zinksulfat erklärt werden könnte.

3. Die Abhängigkeit von der Kz einer und derselben Säure müsste mindestens besser mit der speziellen logarithmischen Formel stimmen als mit einfacher Proportionalität. Das ist bei ihren eigenen Versuchen mit H_2SO_4 nicht der Fall[2]); die bisherigen Versuche anderer sind, wie sie selbst A II S. 185 ff. sagen, quantitativ nicht verwertbar.

---

[1]) Nur nicht darin, dass, wie A III, Seite 697 behauptet wird, die „reine" Diffusionstheorie Gleichheit der AG von Na und Zn verlange. Die E. K. des Na reicht aus, um die Lösung an der Oberfläche stark alkalisch zu machen, so dass wie bei der Auflösung von $Ca(OH)_2$ (I, S. 79, vergl. auch S. 85) wegdiffundierende OH-Ionen das Herandiffundieren der Säure entlasten werden; mithin muss sich, auch wenn nur Diffusion massgebend ist, Na schneller als Zn auflösen.

[2]) Siehe I, S. 81, Fussnote [1]); von E. und P. kritisiert A. III, S. 693.

4. Wo ein Einfluss der Leitfähigkeit beobachtet wurde, kann es sich auch um einen Einfluss des mit ihr häufig parallel gehenden DK handeln. Dagegen zeigt der Versuch von Kajander mit Essigsäure (A II, S. 186, einer der wenigen mit hinreichend verdünnter Säure angestellten ältern Versuche) bis zu der recht hohen Kz 5-norm. fast völlige Proportionalität der AG mit der Kz, aber durchaus nicht mit der Leitfähigkeit, die anfangs der Wurzel aus der Kz proportional ist und schon bei dreifacher Normalität ein scharfes Maximum hat. Dass sich der kompliziertere Gang der E. K. und Leitfähigkeit gerade zu dem viel einfachern Gang der AG mit der Kz zusammensetzen, ist sehr unwahrscheinlich.

Eine Prüfung meiner hier gegebenen Auffassung ist zurzeit kaum möglich, da noch fast nichts darüber bekannt ist, wie die Überspannung für Wasserstoffentwicklung in ihrer Beziehung zur Stromdichte von der Zusammensetzung der Lösung abhängt. Den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls erklären beide Auffassungen durch wechselnde Überspannung. Meine I, S. 82 gegebene Erklärung der Induktionszeit halte ich nicht aufrecht und gebe zu, dass ihr Ausbleiben bei meinen Versuchen nicht auf der Rührung beruhte; ich hätte richtiger sagen müssen, dass es mir nur auf die Geschwindigkeit nach Ablauf der Induktionszeit ankam, und ich letztere daher durch vorherige Anätzung ausgeschaltet habe. Dagegen halte ich daran fest, dass ich bei der Auflösung des Magnesiums in *HCl* bei 20° und dem einen S. 83 angeführten Versuch über seine Auflösung in Benzoesäure Diffusionsgeschwindigkeit bei fast völliger Verarmung der Säure gemessen habe. Was das auch von mir beobachtete Zurückbleiben hinter dieser Geschwindigkeit beim Zink betrifft, so halte ich es für selbstverständlich, dass sich bei der Berührung von Metallen mit Säuren an jeder Stelle Wasserstoff entwickeln kann, wo die Überspannung dazu hinreichend klein ist, gleichgültig, ob sich an derselben Stelle Metall auflöst oder nicht. Anoden und Kathoden können also mehr oder weniger räumlich zusammenfallen[1]). Mir scheint somit beim Zink die Wahl zwischen folgenden

[1]) Vgl. den Schlussatz vor diesem Nachtrag. Auch in dem wohl nicht realisierbaren Fall, dass Anoden und Kathoden völlig identisch sind, kann man nach E. und P. von einem Lokalstrom sprechen, da sie A II, Seite 198 oben, jeden Vorgang als einen Lokalstrom bezeichnen, bei dem Metallatome unter Mitnahme elektrischer Ladungen, als Ionen, in Lösung gehen und dafür *H*-Ionen ihre Ladung als Metall abgeben. Damit fällt jeder Widerspruch zwischen meinen verschiedenen Äusserungen fort, und E. und P. nennen mit Unrecht ihre spezielle Theorie schlechtweg „die Theorie der Lokalelemente“.

Möglichkeiten: 1. Die Überspannung ist nur an den Anoden so gross, dass keine Verarmung, vielleicht überhaupt keine H_2-Entwicklung eintritt, an den Kathoden dagegen ist die Verarmung vollständig[1]). 2. Die Überspannung ist nirgends so klein, dass weitgehende Verarmung der Säure eintritt, Anoden und Kathoden können mehr oder weniger identisch sein. 3. Eine Deckschicht, etwa eine Wasserstoffhaut, verzögert den Austauch. — Die Hypothese, dass Diffusion des Zinks in einer Legierung hier eine Rolle spielen könnte, lasse ich fallen.

Ein erläuterndes Wort muss ich zu der in meiner ganzen Arbeit I gemachten Weglassung schlecht stimmender Zahlen sagen. Dies Weglassen geschah fast nur mitten aus einem Versuch nach folgendem Schema[2]): ich hatte zu den Zeiten t_1, t_2, t_3 die Kzn c_1, c_2, c_3 beobachtet. Lag nun von den aus den RGn $\frac{c_2-c_1}{t_2-t_1}$ und $\frac{c_3-c_2}{t_3-t_2}$ folgenden Konstanten die eine beträchtlich unter, die andere über dem Mittel des Versuchs, so wurde das als Zeichen dafür angesehen, dass die Intervalle zu klein gewählt waren, indem die Differenzen c_2-c_1 und c_3-c_2 die Titrations- und andere Fehler nicht genügend überstiegen: dann wurde eben die Beobachtung t_2, c_2 weggelassen[3]), also die beiden Intervalle zu einem vereinigt und nur aus der RG $\frac{c_3-c_1}{t_3-t_1}$ die Konstante angegeben. Das kommt auf dasselbe hinaus und ist also ebenso berechtigt, als wenn man graphisch die RG als Funktion der Kz aufträgt und dazu die wahrscheinlichste Kurve zeichnet, die die unregelmässig liegenden Punkte bald rechts, bald links liegen lässt. Viel seltener wurden zu kleine Zahlen am Anfang in der Voraussetzung verworfen, dass der Körper noch nicht ganz benetzt war[4]), oder zu grosse Zahlen am Schluss verworfen, wenn der Körper aus Benzoesäure oder Magnesia

[1]) Diese von mir II, S. 98 ausgesprochene Möglichkeit scheint mir durch die Kritik A III, Seite 691 nicht unwahrscheinlich gemacht zu sein, da der gerade an den Kathoden wirksame Rühreffekt der Gasentwicklung im Falle kleiner Überspannung nur die Entwicklungsgeschwindigkeit des H_2 steigern, aber nicht die Verarmung des $H^{\cdot}$ verhindern wird.

[2]) Etwas anders verfuhr ich IV, Seite 342 [siehe dort Fussnote [2])]: war zu t_1 und t_2 I_1 und I_2 beobachtet, so gab ich einige Male zum Mittelwert $^1/_2(t_1+t_2)$ den Mittelwert $^1/_2(I_1+I_2)$ an.

[3]) Dieses Verfahren würde ich jetzt allerdings nicht mehr anwenden, da es die Beobachtungen nicht gleichmässig ausnutzt; aber zu falschen Schlüssen kann es nicht führen, wenn nur der Versuch genügend viele Beobachtungen enthält.

[4]) Ich weiss nicht mehr genau, ob ich in der veröffentlichten Arbeit diese von den verschiedenen Weglassungen immerhin bedenklichsten überhaupt jemals gemacht habe.

schon stark zerfressen war. Beides führt nicht zu falschen Schlüssen, wenn die übrig bleibenden Beobachtungen sich über ein hinreichendes Kz-Intervall erstrecken.

Zusammenfassung.

(Siehe auch die Inhaltsübersicht am Anfang).

Es werden die Polarisationen gemessen, die in schwach sauern, mit *KCl*-Überschuss versehenen Jod-Jodkaliumlösungen zwischen einer von einem gemessenen Strom durchflossenen Beobachtungselektrode und einer stromlosen Hilfselektrode, beide aus Platin, im stationären Zustand bestehen, während gerührt wird; und diese gemessenen Polarisationen werden mit denen verglichen, die unter der Voraussetzung berechnet sind, dass die Polarisation nur durch die Konzentrationen des Jods und Jodions an der Elektrode bestimmt, also reine Konzentrationspolarisation ist, mit andern Worten, dass die Stromstärke bei gegebener Polarisation nur durch Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt ist. Die Stromspannungskurven werden vom kathodischen Grenzstrom, d. i. dem, bei dem völlige Verarmung des Jods an der Elektrode eintritt, bis zur anodischen Abscheidung festen Jods verfolgt. Die Berechnung benutzt das durch besondere Versuche ermittelte Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von J' und J_3', die ebenfalls experimentell gemachte Feststellung, dass diejenigen von J_2 und J_3' einander gleichgesetzt werden dürfen, und die von Jakowkin ermittelte Gleichgewichtskonstante der Reaktion:

$$J' + J_2 \rightleftarrows J_3'.$$

Die hier mitgeteilten Versuche wurden mit platiniertem Platin gemacht. Gefunden wird $\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}}$ nur für eine an Jod sehr verdünnte Lösung (S. 78), sonst fand sich sehr gut folgende Beziehung bestätigt:

$$\varepsilon_{\text{beob.}} = \varepsilon_{\text{ber.}} + I\left[w_0 + f\left(\frac{d\varepsilon}{dI}\right)\right].$$

Darin ist ε die Polarisation, I die Stromstärke, f eine Funktion von $\frac{d\varepsilon}{dI}$. Den Faktor von I nenne ich den scheinbaren Widerstand zwischen Beobachtungs- und Hilfselektrode. Er zerfällt in zwei Teile: w_0 ist für eine bestimmte Anordnung und Leitfähigkeit der Lösung konstant, lässt sich mit Wechselstrom bestimmen (S. 34) und ist sicher durch Spannungsabfall im Elektrolyten infolge von zwischen Beobachtungs- und Hilfselektrode verlaufenden Stromlinien bedingt. Der andere Teil, $w' = f\left(\frac{d\varepsilon}{dI}\right)$, stellt die eigentliche Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung dar, er hängt bei gegebener Anordnung und

Leitfähigkeit der Lösung von keiner andern Grösse ab als dem Differentialquotienten $\frac{d\varepsilon}{dI}$, den ich „Polarisierbarkeit" nenne und mit p bezeichne[1]); und zwar ist w' etwas schwächer als proportional p (siehe Fig. 3). Für verschieden grosse Beobachtungselektroden ist w' unter vergleichbaren Umständen etwa proportional w_0, beträgt für die kleinsten vorkommenden p-Werte (wo die Kurve: Spannung = Abszisse, Stromstärke = Ordinate am steilsten ist) etwa 10% von w_0, für die höchsten, wo noch leidlich genaue Beobachtungen möglich sind, etwa das Dreifache von w_0 (vgl. Tabelle 45).

Die Form der Abweichung Iw' macht es zusammen mit andern Umständen (S. 55—57) sehr unwahrscheinlich, dass ausser Konzentrationspolarisation noch geringe Überspannung vorliegt; auch Anteil von Sauerstoffreduktion ist, wie durch besondere Versuche festgestellt wird, nicht die Ursache der Abweichung. Diese sehe ich vielmehr in ungleicher Verteilung von Stromdichte und Potential über die Elektrode, die auch theoretisch ein Wachsen des aus den Beobachtungen abgeleiteten scheinbaren Widerstands mit p erwarten lässt. Versuche mit abgeänderten Bedingungen (S. 71—75) konnten nicht über die Berechtigung dieser Deutung entscheiden.

Dieselbe Beziehung wie am platinierten Platin fand sich auch bei den demnächst zu veröffentlichenden Versuchen mit blankem Platin, doch mit etwa dreimal so grossen Werten von w', worauf sich noch eine andere Deutung der Abweichung auch für platiniertes Pt gründen lässt, die aber auch keine Überspannung annimmt.

Folgende Erscheinungen bestätigen die Theorie, dass keine Überspannung vorliegt, auch unabhängig von der genannten Abweichung: 1. Die Differenz zwischen den Polarisationen durch gleich starke anodische und kathodische Ströme stimmt meist gut mit der Berechnung, solange man sich dem kathodischen Grenzstrom nicht zu sehr nähert. 2. Lösungen von gleichem KJ-Gehalt und zwischen halber und ganzer Sättigung schwankendem Jodgehalt zeigen bei gleichen schwachen Strömen übereinstimmend mit der Berechnung eine von der Jodkonzentration fast unabhängige Polarisation (S. 104).

Ferner wird bestätigt, dass der Grenzstrom an blankem und platiniertem Platin gleich ist.

Da sich eine Verzögerung des Vorgangs $2J' + 2(+) \rightleftarrows J_2$ durch langsamen Verlauf einer chemischen Reaktion nicht nachweisen lässt,

[1]) Eine die Fehlergrenzen übersteigende Abweichung hiervon findet sich nur bei den an Jod konzentriertesten, nämlich an J_2 $^1/_{100}$-norm. Lösungen.

wird angenommen, dass er direkt, speziell ohne Vermittlung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt. In weitern theoretischen Ausführungen wird die Ansicht vertreten, dass weder Fredenhagen [S. 53, Fussnote [4])] noch Sackur (S. 49) beweisen, dass die von ihnen untersuchten elektrischen Reduktionen durch Wasserstoff und Oxydationen durch Sauerstoff vermittelt werden; speziell wird vermutet, dass die anodische Auflösung des Wasserstoffs bei mässiger Polarisation ebenso wie seine kathodische Entwicklung durch die Geschwindigkeit der Reaktion $H_2 \rightleftarrows 2\,H$ geregelt wird (S. 41) und überhaupt empfohlen, für entgegengesetzte Vorgänge in erster Linie den entgegengesetzt gleichen Reaktionsmechanismus in Erwägung zu ziehen.

Es wird auf die zu erwartende Rolle der Diffusion in Elektroden und heterogenen Katalysatoren hingewiesen (S. 39) und zwei Erklärungsmöglichkeiten für Beobachtungen gegeben, wo die Zunahme der Polarisation bei Verzehnfachung der Stromdichte um einen Faktor zu gross gefunden wurde (S. 41 unten und 51).

Es wird eine einfache Beziehung zwischen elektrolytischer Überführung und Diffusion von neuem abgeleitet und eine ähnliche Beziehung zwischen dem Diffusionspotential einer an der Elektrode veränderten Lösung gegen die Aussenlösung einerseits und der Konzentrationspolarisation anderseits aufgestellt (S. 45—46).

Ausserdem werden Fragen gestreift, die sich an Beobachtungen von Bredig und Weinmayr, Foerster und Müller, Haber und Russ, Luther und Brislee, Merriam, Tafel, Tafel und Naumann, Weigert u. a. anknüpfen.

Zu meiner frühern Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks wird einiges nachgetragen.

Die Versuche wurden zwischen Dezember 1904 und März 1906 im chemischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt. Bereits Anfang 1906 war ein Manuskript grösstenteils fertiggestellt, das auch die nachher nur wenig geänderten theoretischen Ausführungen über Fragen enthielt, über die inzwischen neue Arbeiten erschienen sind.

Eingeschickt September 1906.

Bücherschau.

Introduction to General Inorganic Chemistry by Alexander Smith. XVIII + 780 S. New-York, The Century Co. 1906.

Dieses Buch verfolgt die gleichen Ziele, die sich der Berichterstatter in seinen Grundlinien der anorganischen Chemie gestellt hatte, nämlich die Ergebnisse der neuern allgemeinen Chemie in den Körper eines elementaren Lehrbuchs organisch hineinzuarbeiten. Es ist notwendig, dass sich aus der gleichen Aufgabe eine gewisse Ähnlichkeit in ihrer Ausführung ergibt, doch wird der Kundige leicht erkennen, was dieses Buch von andern, inzwischen erschienenen ähnlichen Werken unterscheidet, die als Nachahmungen des genannten zu bezeichnen sind. Dies Buch ist das Produkt einer langen und liebevollen Arbeit an dem Problem des chemischen Elementarlehrbuchs, die selbständig geführt worden ist, und der die in jenem Werke zutage geförderten Auffassungen und pädagogischen Wendungen zugute gekommen sind, wie jedem Forscher in einem bestimmten Gebiete die Arbeiten der Gleichstrebenden zugute kommen. So liegt uns in diesem Werke eine eigenartige und sehr selbständige Lösung des gleichen Problems vor.

Wie immer, sind auch in diesem Buche die ersten Kapitel die schwierigsten und daher auch die verbesserungsfähigsten. In einem künftigen Buche, das soeben meine Kräfte ganz vorwiegend in Anspruch nimmt, und das ich im Laufe des Winters zu beendigen hoffe, will ich zu zeigen versuchen, welches die fundamentalsten Begriffe der Chemie sind, und welche Fragen daher die erste Einführung in diese Wissenschaft zu beantworten hat. Allen frühern derartigen Einführungen (meinen eigenen nicht ausgenommen) muss ich den Vorwurf machen, dass diese fundamentalen Begriffe in ihnen noch nicht genügend herausgearbeitet worden sind. Es handelt sich hier um eine Arbeit von sehr subtiler Beschaffenheit, die um so schwieriger ist, als die hier vorliegenden Probleme als solche noch kaum erkannt worden waren.

Was nun das vorliegende Werk anlangt, so kann gesagt werden, dass es vermöge seiner durchgängig überlegten, vielseitig durchdachten Darstellung eine zweifellose und erhebliche Bereicherung unserer Lehrbuchliteratur darstellt. Einige Widersprüche gegen die Ansichten des Berichterstatters, wie z. B. die Koordination der Begriffe Materie und Energie auf Seite 24, mögen auf sich beruhen bleiben; nur sei die Bemerkung gestattet, dass ein Vergleich kein Beweis ist, und dass die Unabhängigkeit beider Begriffe, die beim Vergleich mit den Koordinaten in der Ebene vorausgesetzt wird, ihrerseits dort nicht bewiesen ist. Man kann leicht sagen, dass Energie und Materie sich zueinander ebenso verhalten, wie Abszissen und Ordinaten, und dann zeigen, dass letztere voneinander unabhängig sind; man darf nur nicht vergessen, vorher zu beweisen, dass der Vergleich wirklich berechtigt ist, und die Unabhängigkeit wirklich besteht. Nun gibt es aber tatsächlich kein Mittel, Materie unabhängig von Energie zu definieren, und der Vergleich ist somit unzutreffend.

Doch dies sind untergeordnete Meinungsverschiedenheiten, die von der ausserordentlichen Schwierigkeit herrühren, altgewohnte Denk- und Anschauungsweisen von Grund auf zu ändern. Vergleicht man in dieser Beziehung dieses Lehrbuch mit den frühern und den gleichzeitigen alten Stils, so muss man sich von Herzen darüber freuen, um wieviel energetischer es jenen gegenüber ist. Die letzten Schritte sind immer die schwierigsten und können ruhig der nächsten Generation überlassen bleiben. *W. O.*

Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe von R. Höber. Zweite, neubearbeitete Auflage. VIII + 460 S. Leipzig, W. Engelmann 1906. Preis geb. M. 14.

Das günstige Urteil, welches der ersten Auflage dieses Werkes seinerzeit 42, 252) auf den Weg gegeben werden konnte, hat sich durch die baldige Erschöpfung dieser Auflage als recht allgemein herausgestellt. Die vorliegende Neuausgabe ist vielfach neu geschrieben worden und gibt auch in solcher Weise ein Zeugnis für die schnelle Entwicklung der physiko-physiologischen Chemie. Man darf wohl voraussagen, dass die künftigen Auflagen sich noch schneller folgen werden, da der Kreis der Naturwissenschaftler und Mediziner, die sich eines derartigen Werkes mit Erfolg bedienen können, im lebhaften Wachstum begriffen ist. *W. O.*

Grundzüge der Lehre vom Lichtsinn von E. Hering. 1. Lief., Bogen 1—5. Sonderabdruck aus dem Handbuch für Augenheilkunde. 80 S. Leipzig, W. Engelmann 1905. Preis M. 3.—.

Obwohl der Gegenstand den Lesern der Zeitschrift fern zu liegen scheint, soll doch nicht unterlassen werden, an dieser Stelle auf das fundamentale Werk hinzuweisen, dessen erste Lieferung im vorigen Jahre erschienen ist. Als Muster der objektiv-wissenschaftlichen Darstellung eines schwierigen und mannigfaltigen Problems hat es zunächst einen sehr hohen allgemein-bildenden Wert. Hierzu kommt, dass die schliessliche Lösung dieses physiologischen Problems vermutlich auf dem Boden der Photochemie gefunden werden wird, und dass somit für diese werdende Wissenschaft umgekehrt tiefgehende Anregung aus dem Mannigfaltigkeitscharakter der psychophysischen Seherscheinungen wird entnommen werden können. *W. O.*

Physikalisches Praktikum von G. W. Berndt und K. Boldt. Zwei Teile, XIX + 309 und XIV + 277 S. Halle a. S. 1906, C. Marhold. Preis M. 4.— und M. 3.—.

Das Buch ist beim Unterricht am Polytechnikum zu Cöthen entstanden und setzt somit nur geringe Vorkenntnisse voraus. Die Ausführung lässt erkennen, dass es überall auf praktischen Lehrerfahrungen beruht, und es kann somit auch für andere Unterrichtsaufgaben Nutzen bringen. Dass im Falle der Apparat nicht ganz in Ordnung ist, die Anrufung des Assistenten vorgeschrieben wird, erklärt sich zwar aus dem Gebrauche des Buches in dem von den Verfassern geleiteten Unterrichtslaboratorium, bedeutet aber doch eine erhebliche Minderung der Gebrauchsfähigkeit ausserhalb dieser Räume. *W. O.*

Die kritische Lösungstemperatur von ternären Gemengen.

Von

J. Timmermans.

(Mit 11 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — A. Theoretischer Teil: I. Einfluss eines dritten Körpers auf die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten. — A. Zwei Flüssigkeiten, welche eine kritische Lösungstemperatur haben. — B. Zwei in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten. — C. Zwei ineinander wenig lösliche Flüssigkeiten. — II. Betrachtung der Erscheinungen vom Standpunkt der Phasenlehre. — A. Die Mischungen von drei Flüssigkeiten. — B. Retrograde Entmischung und retrograde Erstarrung. — C. Gleichgewicht mit einer festen Phase. — D. Allgemeines. — III. Anhang. A. Optische Eigenschaften. B. Anwendungen. — B. Experimenteller Teil: I. Methode und Apparate. — II. Numerische Daten. — III. Bibliographie. — Schluss.

Einleitung.

1. Es ist bekannt, dass ein vollkommener Parallelismus zwischen den Erscheinungen besteht, welche man bei der kritischen V.T.[1]) beobachtet, und denjenigen, welche bei der kr. L. T. auftreten. Bis jetzt wurde der Vergleich fast nur zwischen der kr. V. T. reiner Flüssigkeiten und der kr. L. T. zweier Flüssigkeiten angestellt. Nun sind in den letzten Jahren unsere Kenntnisse über die kr. V. T. von Flüssigkeitsgemischen und von Lösungen eines festen Körpers in einer Flüssigkeit bedeutend erweitert worden. Ich hielt es daher für interessant, den Vergleich des Verhaltens im kritischen Lösungspunkt auf Mischungen dreier Flüssigkeiten und auf Lösungen eines festen Körpers in einer Flüssigkeitsmischung zu erstrecken. Im folgenden ist das Ergebnis meiner Untersuchungen hierüber enthalten.

A. Theoretischer Teil.

I. Einfluss eines dritten Körpers auf die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten.

A. Zwei Flüssigkeiten, welch eine kr. L. T. haben.

2. Seit den schönen Untersuchungen von Alexejeff und Rothmund kennt man eine beträchtliche Anzahl von Flüssigkeitspaaren,

[1]) In den folgenden Seiten werde ich überall „kr. L. T." und „kr. V. T." für kritische Lösungs- und kritische Verdampfungstemperatur schreiben.

welche, je nach der Temperatur, entweder in allen Verhältnissen mischbar sind oder nur begrenzte gegenseitige Löslichkeit besitzen. Mit Rücksicht auf das Phänomen vollkommener Homogeneïtät einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf oberhalb des kr. Punktes hat Orme Masson kr. L. T. diejenige Temperatur genannt, bei welcher zwei flüssige Phasen mischbar werden. Die eine Flüssigkeit entspricht dem verdampfenden Körper, die andere spielt in bezug auf den gelösten Körper dieselbe Rolle wie der leere Raum in bezug auf den Dampf.

Je nachdem man durch Erhöhen oder durch Erniedrigen der Temperatur Mischbarkeit erhält, spricht man von einer obern (Phenol + Wasser) oder einer untern kr. Temperatur (Triäthylamin + Wasser); man kennt auch einige Mischungen (Nikotin + Wasser[1])), welche eine obere und eine untere kr. L. T. aufweisen, so dass der Bereich der vollkommenen Mischbarkeit durch eine geschlossene Kurve begrenzt wird.

Beispiele der letztgenannten Art sind sehr selten, aber sie haben ein grosses theoretisches Interesse; denn sie sind der Prototyp aller Flüssigkeitsmischungen und erklären bei Berücksichtigung der hinzutretenden Nebenumstände auch die andern so verschiedenen Typen von Mischungen, nämlich solche mit oberer und unterer kr. L. T., Flüssigkeiten mit geringerer gegenseitiger Löslichkeit und auch, wie wir sehen werden, vollkommen mischbare Flüssigkeiten.

Für den Fall einer Mischung mit einer einzigen kr. L. T. würde man beispielsweise die zweite fehlende kr. L. T. einfach, entweder im Bereiche der festen Phase oder der gasförmigen finden; nur in seltenen Fällen könnte man sie auch experimentell erreichen, wenn man im Gebiete der Überhitzung oder der Überkühlung arbeitet [Pyridin + Methylpyridiniumjodid[2])]. Das ist der Typus von Mischungen, welcher den Ausgangspunkt für meine Vorgänger und mich bildete.

Historischer Überblick[3]).

3. Duclaux (1876) ist der erste Forscher, welcher auf den Einfluss eines gelösten festen Körpers auf die kr. L. T. hingewiesen hat. Dieser Hinweis gab später zu den Untersuchungen von Pfeiffer (1894) auf diesem Gebiete Anlass. Aber diese beiden Chemiker gingen von Mischungen dreier Flüssigkeiten aus, was die Erscheinung kompliziert. Studierte Systeme: Anorganische und organische Salze in ternären Mi-

---

[1]) C. S. Hudson, Diese Zeitschr. **47**, 113 (1904).

[2]) Aten, Diese Zeitschr. **54**, 113 (1906).

[3]) Die Zitate der angeführten Arbeiten finden sich in der Bibliographie im Anhang S. 210.

schungen: Wasser + Alkohol + Amylalkohol, Isobutylalkohol oder Äthylester.

Bancroft hat auf theoretischem Wege (1892) die Lösung des Problems versucht mit Bezug auf Mischungen zweier Flüssigkeiten mit einer dritten Komponente; aber die einzigen systematischen experimentellen Versuche auf diesem Gebiete sind die von Schreinemakers (1897—1900); dieser Forscher hat jedoch nur vom Gesichtspunkt der Phasenlehre das Problem in Angriff genommen, und seine Untersuchungen beschränken sich auf Elektrolyte, deren Dissociationsgrad in den Flüssigkeitsmischungen unbekannt ist. Studierte Systeme: Wasser + Phenol + $NaCl$ oder Weinsäure; Wasser + Äthylencyanid + $NaCl$, $AgNO_3$ oder Benzoesäure. Zum Vergleich lässt sich auch die Arbeit von Crismer über Alkohol + Petroleum + Wasser (1904) heranziehen.

4. Ich gebe zunächst die allgemeinen Folgerungen, zu denen die verschiedenen Forscher gelangt sind:

a. Bereits kleine Mengen eines dritten Körpers haben einen grossen Einfluss auf die Form und Lage der Sättigungskurve; im System Wasser + Phenol z. B. bewirkt die Auflösung von 0·6 % $NaCl$ eine Erhöhung der kr. L. T. von 10° ungefähr (Schreinemakers).

b. Die kr. L. T. kann in einem Falle erhöht, in einem andern erniedrigt werden. Zum Beispiel: Im System Wasser + Äthylencyanid wird die kr. L. T. durch $NaCl$ erhöht und durch $AgNO_3$ erniedrigt (Schreinemakers).

c. Verschiedene Theorien wurden aufgestellt, um die entgegengesetzten Wirkungen verschiedener Körper zu erklären. Nach Bancroft wird die kr. L. T. erhöht, wenn die dritte Komponente nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich ist; sie wird erniedrigt durch Körper, welche in beiden in gleicher Weise löslich sind. Im vorhergehenden Beispiele ist $NaCl$ nur in Wasser löslich, $AgNO_3$ aber in Wasser und in Nitril.

d. Zur Erklärung seiner Versuche hat Pfeiffer eine Formel aufgestellt, nach welcher die Erhöhung oder die Erniedrigung der kr. L. T. von der Verteilung der dritten Komponente in den beiden Schichten abhängt. Diese Gleichung, welche ziemlich genau seine Ergebnisse wiedergibt, müsste noch etwas modifiziert werden, um sich allen Fällen, die ich beobachtet habe, anzupassen.

e. Das Ergebnis der Untersuchungen von Pfeiffer — gestützt durch die von Crismer — ist, dass die Erhöhung der kr. L. T. ungefähr proportional der Konzentration ist; aber sie ist bei den verschiedenen

studierten Elektrolyten verschieden, da deren Dissociationsgrad und Löslichkeit stark wechselt.

Man sieht somit, dass die frühern Untersuchungen, wenn sie auch die wahrscheinlichen Gesetze der Phänomene vorhersehen lassen, keine sichere Grundlage für eine ausgearbeitete Theorie bieten.

5. Eigene Untersuchungen. System Wasser + Phenol + Naphtalin (Fig. 1 und 2).

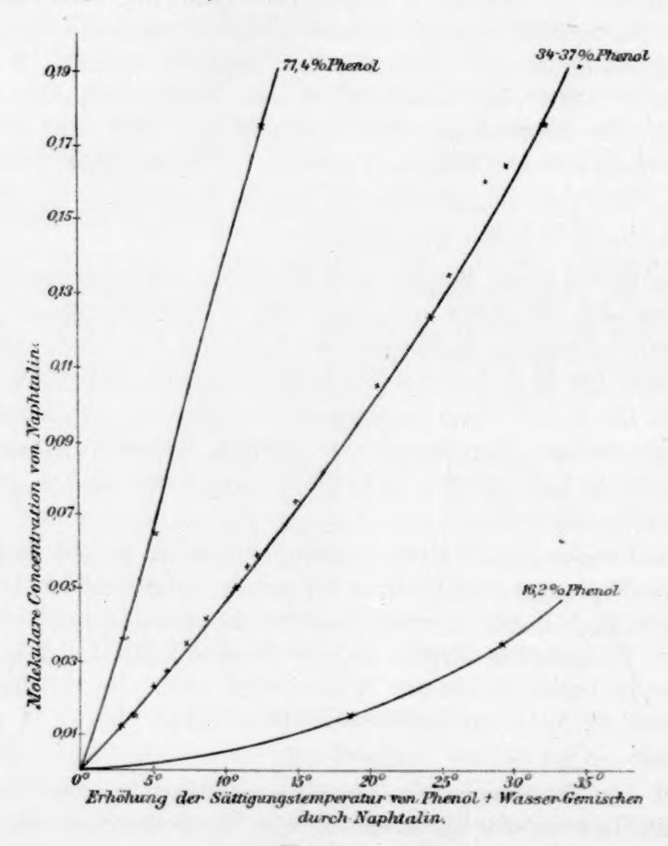


Fig. 1.

Der einfachste Fall, den wir studieren können, ist Wasser + Phenol in Gegenwart von Naphtalin; da zeigt sich nun:

a. Naphtalin, fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Phenol, erhöht die Sättigungstemperatur der Lösungen.

b. Für jede bestimmte Phenolkonzentration wächst die Sättigungstemperatur fast proportional dem Naphtalingehalt; bei grosser Konzen-

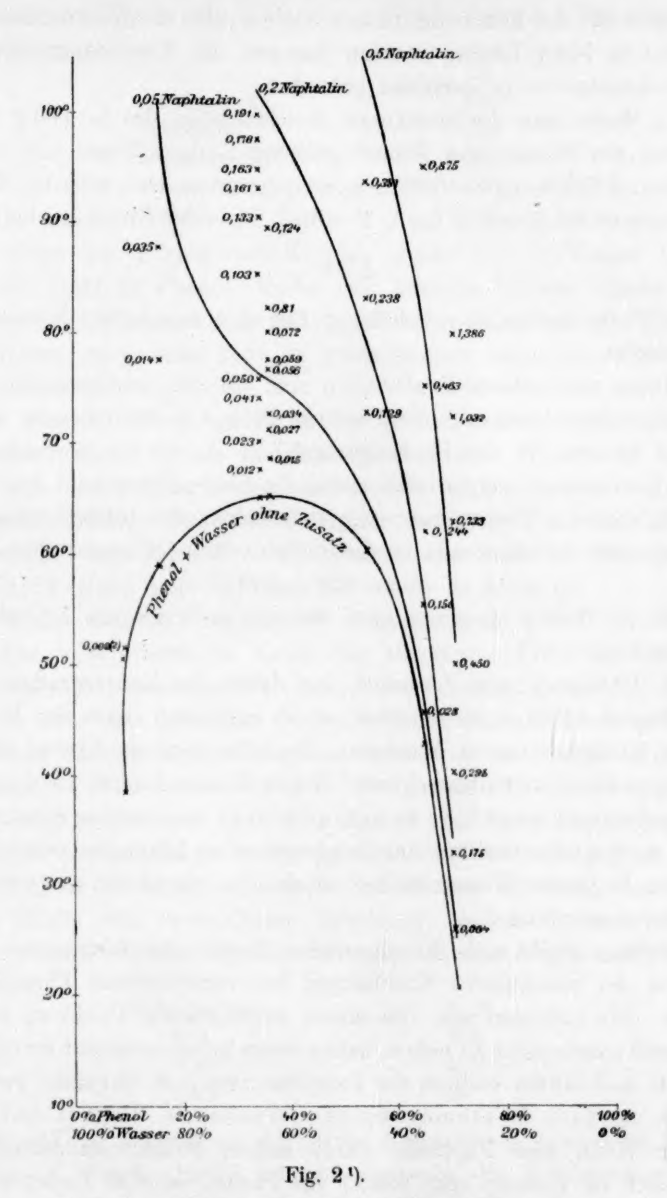


Fig. 2 [1]).

Kurve der molekularen Erhöhungen der Sättigungstemperatur von Phenol + Wassergemischen durch Naphtalin.

---

[1]) Die neben den beobachteten Punkten angegebenen Zahlen bedeuten die molekularen Konzentrationen an Naphtalin in 1 kg Lösungsmittelgemisch.

tration wird die Erhöhung immer kleiner; bei Konzentrationen unter 0·1 Mol in 100 g Lösung wurden dagegen die Erhöhungen fast genau der Konzentration proportional gefunden.

c. Wenn man die molekulare Konzentration des in 100 g des Gemisches von Wasser und Phenol gelösten Körpers kennt und die entsprechende Erhöhung der Sättigungstemperatur, so kann man den Wert der molekularen Erhöhung E der L. T. mittels folgender Gleichung berechnen:

$$E = \frac{T}{C},$$

worin T die beobachtete Erhöhung für eine molekulare Konzentration C bedeutet.

Diese molekularen Erhöhungen sind für eine gegebene Phenolkonzentration fast konstant, aber werden doch mit zunehmender Konzentration kleiner; da die Beobachtungsfehler durch die Rechnungsweise stark hervortreten, zeigen sich merkliche Schwankungen in den Werten von E, aber die Übereinstimmung ist trotzdem eine befriedigende; denn im kritischen Gebiete weicht der theoretische nach der empirischen Formel:

$$E = 220 - 200\,C$$

berechnete Wert vom gefundenen fast nie mehr als um 1 % ab (siehe Tabelle Seite 187).

d. Untersucht man Lösungen, bei denen das Konzentrationsverhältnis Wasser : Phenol verschieden ist, so zeigt sich, dass der Wert von E ein Minimum hat in Lösungen, die sehr reich an Phenol sind, beständig wächst, wenn man Phenol durch Wasser ersetzt, in der kritischen Gegend ungefähr konstant bleibt und darüber hinaus wieder stark zu wachsen beginnt, um in phenolarmen Lösungen sehr gross zu werden. In reinem Wasser endlich ist die Löslichkeit von geschmolzenem Naphtalin sehr klein.

Daraus ergibt sich die allgemeine Gestalt der Diagramme für die Kurven der molekularen Erhöhungen bei verschiedener Phenolkonzentration. Sie scheinen alle von einem gemeinsamen Punkt zu kommen, um rasch auseinander zu gehen, haben einen Inflexionspunkt im kritischen Gebiete und laufen endlich der Temperaturordinate ungefähr parallel.

6. Andere Systeme, welche Wasser + Phenol enthalten.

a. Wenn man Naphtalin durch andere Stoffe vom selben Typus (unlöslich in Wasser, sehr löslich im Phenol) ersetzt, findet man dieselben Gesetze wieder. Die molekularen Erhöhungen im kritischen Gebiete wechseln von einem Körper zum andern und erreichen ihren höchsten Wert für unendlich verdünnte Lösungen eines in Wasser ganz unlöslichen Körpers.

Tabelle der Werte von E in der kritischen Gegend für sehr verdünnte Lösungen von:

	E
Anthrachinon	216
Naphtalin	216
Japankampfer	244
Benzophenon	269
Benzil	273

b. Wenn wir Körper untersuchen, welche nur in Wasser löslich sind, aber nicht in Phenol, finden wir ähnliche Gesetze wieder; nur der Wert von E ändert sich im umgekehrten Sinne mit der Phenolkonzentration; er ist sehr klein in wasserreichen Lösungen, sehr gross in phenolreichen.

Der absolute Wert von E in der kritischen Gegend ist ebenfalls verschieden; doch war es mir unmöglich, einen Körper zu finden, welcher alle notwendigen Bedingungen zur Bestimmung einer bestimmten Konstanten erfüllte. Das beste Beispiel, welches ich besitze, ist Borsäure, welche den Wert $E = 10{\cdot}3$ liefert, der nach der Theorie von van 't Hoff (siehe Seite 139 und 140) noch zu klein ist.

c. Wenn man die organischen Körper durch gelöste in Wasser dissociierte Salze ersetzt, so bleibt das allgemeine Aussehen der Phänomene dasselbe; aber der Wert von E wird anomal gross. Der Grund davon ist der, dass jedes Ion hier die Rolle einer Molekel spielt; da der genaue Dissociationsgrad in den studierten Mischungen nicht bekannt ist, so ist es auch unmöglich die genauen Korrektionen zu ermitteln; doch wenn man annimmt, dass in der kritischen Gegend die Haloidsalze der Alkalimetalle bei genügender Verdünnung ganz dissociiert sind, so kann man die wahre molekulare Erhöhung berechnen als die Hälfte der beobachteten Erhöhung, und so kommt man zu Werten, welche ungefähr der Theorie entsprechen und miteinander übereinstimmen.

Studiertes Salz	$^1/_2\,E$
KCl	41·5
KBr	42·2
$NaCl$	35

7 d. Wenn schliesslich die dritte Komponente sowohl in Phenol als auch in Wasser löslich ist, so wechseln die Erscheinungen ihr Aussehen mit dem Verhältnis der Löslichkeitskoeffizienten in den zwei Lösungsmitteln. Wenn die Löslichkeiten noch sehr verschieden sind, so wird noch eine Erhöhung der kr. L. T. stattfinden, aber der Wert von E wird zu klein sein (z. B. Azobenzol und Borsäure); wenn die

Grösse der Löslichkeiten von derselben Ordnung ist, so wird man im Gegenteil eine Erniedrigung der kr. L. T. finden (z. B. Salicylsäure und Quecksilbercyanid). Diese Erniedrigung wird sich regelmässig mit den betrachteten Körpern ändern, einem sehr grossen Wert zustreben, wenn das Verhältnis der Löslichkeiten selbst der Einheit sich nähert (z. B. Natriumoleat).

Gelöster Körper	E	
Azobenzol	170	Erhöhung
Borsäure	10·3	
Salicylsäure	12·8	Erniedrigung
Quecksilbercyanid	38·6	
Natriumoleat	670	

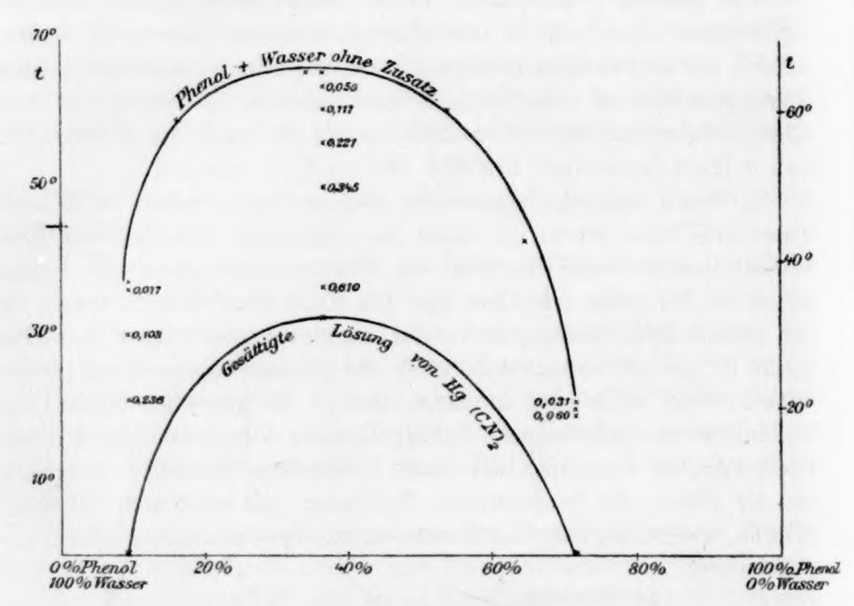


Fig. 3.

Erniedrigung der Sättigungstemperatur von Phenol + Wassergemischen durch $Hg(CN)_2$.

e. Diesen letzten Fall findet man beinahe immer, wenn die dritte Komponente eine Flüssigkeit ist, da eine Flüssigkeit stets mehr oder weniger in den beiden andern löslich ist. Ist die Löslichkeit der zugefügten Flüssigkeit viel grösser in der einen als in der andern, so wird die wechselseitige Löslichkeit der ersten beiden herabgedrückt, und die kr. L. T. erhöht; wenn hingegen, und das ist wohl bekannt, die dritte Flüssigkeit mit den beiden andern mischbar ist, so wird auch ihre

gegenseitige Löslichkeit vergrössert sein, so dass bei genügender Konzentration die ternäre Mischung ganz homogen wird.

Man findet ähnliche Fälle in genügender Anzahl in der Literatur zitiert, so dass ich nicht für nötig erachtet habe, darüber nach den Versuchen von Schreinemakers noch zu experimentieren.

8. Andere Mischungen mit oberer und unterer kr. T.

a. Wenn man andere Flüssigkeitspaare untersucht, kommt man zu ganz ähnlichen Ergebnissen, z. B. bei Wasser + Äthylencyanid, Hexan + Nitrobenzol.

Leider ist es schwierig, als dritte Komponente einen Körper zu finden, welcher den aufgestellten Bedingungen der Löslichkeit entspricht, da unsere Kenntnisse darüber ganz unvollkommen sind. Am deutlichsten fühlt man dieses, wenn man Mischungen zweier organischen Flüssigkeiten, wie von Hexan + Nitrobenzol, untersucht, für welche es mir unmöglich war, Körper zu finden, welche vollkommen den zu einer genauen Bestimmung des maximalen Wertes von E nötigen Bedingungen entsprechen.

b. Wenn man die verschiedenen Werte von E für verschiedene Mischungen vergleicht, so findet man, dass sie nicht nur von einem Lösungsmittel zum andern, sondern auch für das nämliche Lösungsmittel, wenn es mit verschiedenen Flüssigkeiten kombiniert wird, stark wechseln, wie beistehende Tabelle zeigt.

Die einzige allgemeine Eigenschaft von E ist die, dass es stets sehr gross ist; es liegt zwischen 10 bis 350. Die in derselben Weise berechneten kryoskopischen Konstanten sind für Wasser beispielsweise 1·85, für Phosphor 39 usw., und die ebullioskopischen Konstanten sind in der Regel noch bedeutend kleiner.

Lösungsmittel	Studiertes System	Gelöster Körper	E
Wasser	+ Phenol	Borsäure	10·3
—	+ Äthylencyanid	Mannit	38·9
—	+ *n*-Buttersäure	—	38·0
Phenol	+ Wasser	Benzil	273
Äthylencyanid	—	—	97
n-Buttersäure	—	Azobenzol	366
Nitrobenzol	+ Hexan	Resorcin	110

c. Auch die Systeme mit unterer kr. L. T. (Wasser + Triäthylamin) zeigen dieselben Eigentümlichkeiten, nur mit entsprechender Umkehrung. Die Körper, die nur in zwei Flüssigkeiten löslich sind, vermindern die gegenseitige Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten, bewirken somit eine Erweiterung der Sättigungskurve und ein Sinken der kr. L. T. Die

Werte von E sind von derselben Grössenordnung wie die vorhergehenden (Fig. 4).

Lösungsmittel	Studiertes System	Gelöster Körper	E
Wasser	+ Triäthylamin	Traubenzucker	17·6
Triäthylamin	+ Wasser	Naphtalin	31·9

9. Vergleich mit den Untersuchungen von Centnerszwer.

Wenn wir die Ergebnisse, zu denen ich gelangt bin, vergleichen mit denen, welche von Centnerszwer und seinen Nachfolgern[1]) (Büchner und Levi-Bianchini) über die kr. V.T. erhalten worden sind, so finden

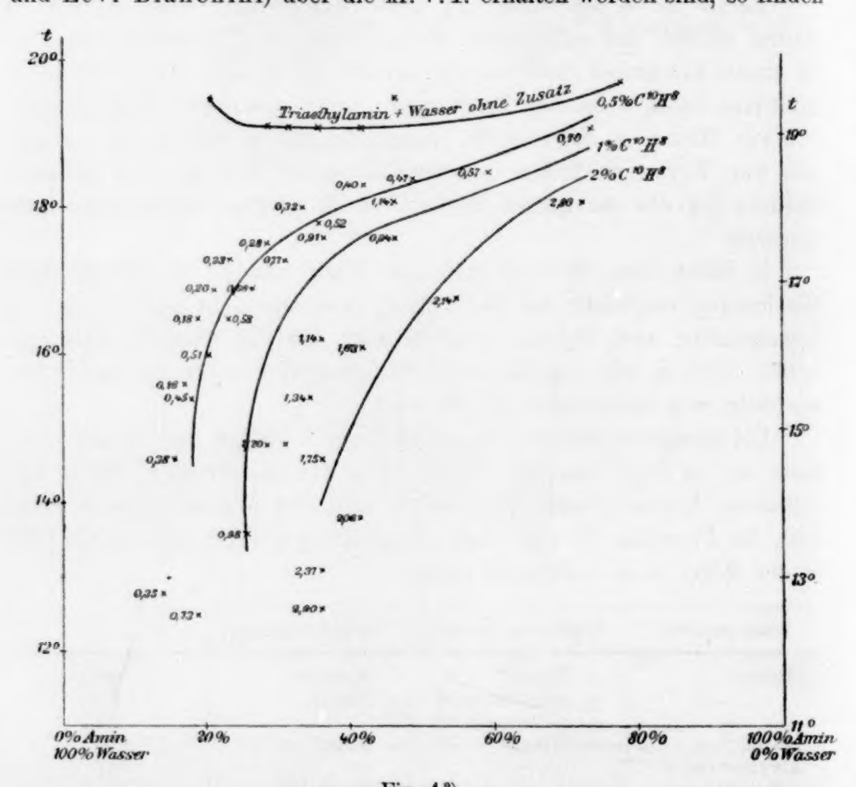


Fig. 4[2]).

Kurve der Erniedrigung der Sättigungstemperatur von Triäthylamin + Wassergemischen durch Naphtalin.

[1]) M. Centnerszwer. Diese Zeitschr. **46**, 427 (1903). — E. H. Büchner, Diese Zeitschr. **54**, 686 (1906). — Levi-Bianchini, Gazz. Chim. Ital. (1) **35**, 160 (1905).

[2]) Diese Kurve, sowie diejenigen der Figuren 2, 3 und 5 sind keine Sättigungskurven, und sind deshalb nicht mit den letzten (siehe Fig. 8) zu verwechseln.

wir einen vollkommenen Parallelismus. Diese Forscher haben nur Lösungen von wenig flüchtigen festen Stoffe studiert; diesen entsprechen bei meinen Untersuchungen Lösungen fester Körper, die nur in der einen der Flüssigkeiten löslich sind; ferner sind ihre Versuche auf die eigentliche kritische Zone begrenzt. Wenn wir zum Vergleich einander nur vollkommen entsprechende Erscheinungen heranziehen, so finden wir alle — eine der Konzentration beinahe proportionale Erhöhung der kr. L. T., wenn man nur in verdünnten Lösungen arbeitet — konstante und sehr grosse molekulare Erhöhungen für jedes Lösungsmittel.

Noch weniger als bei der kr. V. T. würde es in meinem Falle zutreffend sein, die Verschiebungen der kr. L. T. vergleichen zu wollen mit der Siedepunktserhöhung, wiewohl beide einander gleichen; weil auch hier die Grundbedingungen für den Vergleich fehlen: der feste Körper ist ungleichmässig verteilt zwischen beiden Phasen und durchaus nicht nur in der einen vorhanden, in der andern aber vollkommen abwesend.

10. Theorie von van't Hoff.

van Laar[1]) hat auf Grund der Experimente von Centnerszwer eine sehr komplizierte Formel über den Einfluss einer zweiten Komponente auf die kr. V. T. einer Lösung aufgestellt; sie ist leider auf meine Untersuchungen nicht anwendbar, weil sie mehrere unbestimmbare Unbekannte enthält. Ich will nur darauf hinweisen, dass sie auch sehr wohl die Möglichkeit der Erniedrigung wie der Erhöhung der kr. L. T. vorhersagt.

van't Hoff[2]) dagegen hat eine sehr einfache Formel aufgestellt, die sich auf den Grenzfall bezieht, dass der feste Körper fast nicht flüchtig ist:

$$\frac{m \cdot t}{M \cdot T} = \text{Konstante} = x = 0{\cdot}03.$$

m = Mol.-Gewicht des gelösten Körpers;
M = Mol.-Gewicht des Lösungsmittels;
T = kr. T. des reinen Lösungsmittels (in absoluter Temperatur ausgedrückt).
t = Verschiebung der kr. T. bei einer Lösung, welche 1 % des gelösten Körpers enthält.

Wenn wir diese Formel auf die kr. L. T. anzuwenden versuchen, so finden wir, dass sie nur auf Mischungen anwendbar ist, wo die dritte

[1]) Chemisch Weekblad **2**, 223 (1905).
[2]) Chemisch Weekblad **1**, 93 (1903).

Komponente ein fester Körper ist, der nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich ist. T bedeutet dasselbe wie früher, M ist schlecht bekannt und stimmt sicher nicht mit dem Molekulargewicht im Dampfzustande überein; ich habe doch diesen Wert in Ermangelung eines bessern angenommen. m ist bekannt für bestimmte Nichtelektrolyte; ich musste leider auch zur Untersuchung Elektrolyte heranziehen, deren Dissociationsgrad unbekannt ist; in diesem Falle habe ich angenommen, dass die Dissociation der untersuchten binären Elektrolyte ($NaCl$, KCl usw.) eine vollkommene ist; die gefundene Konstante muss daher durch 2 dividiert werden. t bedeutet endlich die Änderung der kr. L. T. für eine Lösung, welche 1 % des gelösten Körpers enthält; die Konzentration muss dabei auf 100 g derjenigen Flüssigkeit bezogen werden, welche die Rolle des „aktiven" Lösungsmittels spielt, d. h. desjenigen Bestandteils des Flüssigkeitsgemisches, in dem die dritte Komponente löslich ist.

11. Auf diese Weise versuchte ich, die Formel von van 't Hoff anzuwenden. Im nachfolgenden gebe ich meine Resultate wieder.

Studierte Systeme	Gelöste Körper	m	t	M	T	x
64·5% Wasser (+ Phenol)	$B(OH)_3$	62	1·05	18	338	0·0107
„ „ „	$^1/_2 KCl$	37·25	7·09	18	338	0·0430
51·3% Wasser (+ Äthylencyanid)	Mannit	182	1·06	18	327	0·0327
41·9% „ „	$^1/_2 NaCl$	29·25	3·54	18	327	0·0175
65·1% „ (+ n-Buttersäure)	Mannit	182	1·44	18	270·5	0·0559
„ „ „	$^1/_2 NaCl$	29·25	10·73	18	270·5	0·0664
65·0% Wasser (+ Triäthylamin)	Traubenzucker	180	0·63	18	292	0·0215
„ , „	$^1/_2 KCl$	37·25	1·90	18	292	0·0130
36·5% Phenol (+ Wasser)	Benzil	210	4·80	94	338	0·0298
52·3% Äthylencyanid „	„	210	2·41	80	327	0·0193
34·9% n-Buttersäure „	Azobenzol	182	7·04	88	270·5	0·0539
36·0% Triäthylamin „	$C_{10}H_8$	128	0·90	101	292	0·0390
50·0% Nitrobenzol (+ Hexan)	Resorcin	110	5·01	123	292	0·0125

Man sieht, dass die Formel ihre Bestätigung erhält, wenigstens der Grössenordnung der gefundenen Konstante x nach; diese Übereinstimmung scheint mir immerhin befriedigend, wenn man nur die zahlreichen Fehlerquellen berücksichtigt: der gelöste Körper kann ein mehr oder weniger anomales Molekulargewicht haben; für Elektrolyte ist der Dissociationsgrad wenig bekannt; die Bedingungen der Löslichkeit sind niemals vollkommen erfüllt; die kritische Konzentration der Flüssigkeitsmischungen kann in den meisten Fällen sich um einige Prozente vom wirklichen Wert unterscheiden; endlich wird das Molekulargewicht des Lösungsmittels grösser sein als der angenommene Wert, der sich auf den gasförmigen Zustand bezieht.

Endlich scheint es mir auch sehr bemerkenswert, dass alle Gesetze, welche der kr. V. T. entsprechen (namentlich die van 't Hoffsche Formel), sich nicht nur bei ihrem direkten Analogon, der obern kr. L. T. wiederfinden, sondern auch für die untere kr. L. T. gelten.

B. Zwei in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten.

12. Geschichtliches.

Ausser den Systemen von zwei Flüssigkeiten, welche zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Schichten bilden, gibt es andere, wo die betreffenden Stoffe in allen Verhältnissen mischbar sind. Aber es ist seit langem bekannt, dass man auch bei der letztern Gruppe eine Trennung in zwei Schichten herbeiführen kann, wenn man der Lösung einen passend gewählten dritten Körper zusetzt. Es ist dies der wohlbekannte Vorgang der Aussalzung.

Diese Erscheinung ist im Verlauf der Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzen in Flüssigkeitsgemischen beobachtet und verschiedene Male wieder entdeckt worden. Raymundus Lullus und Basilius Valentinus[1]) haben sie zuerst erwähnt bei dem System Wasser + Alkohol + Kaliumcarbonat. Firnhaber machte im Jahre 1824 eine ähnliche Beobachtung bei dem System Wasser + Alkohol + Natriumsulfat, Brandes (1830) bei Mangansulfat; endlich hat Schiff im Jahre 1861 die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand definitiv gelenkt. Später wurden viele andere mehr oder weniger systematische Versuche in dieser Richtung ausgeführt; es waren namentlich die Untersuchungen von Proctor (1864), Traube und Neuberg (1887), Lescoeur (1887), Bodländer (1891), Crismer (1891 und 1898), Linebarger (1892), Krugg und Mac Elroy (1892), L. Henry (1894), Parmentier (1896), Bathrick (1897), Snell (1898), Dodge und Graton (1898), Cady (1898), B. R. de Bruyn (1900), Newth (1900), Ketner (1902), Herz und Knoch (1904—1905), Bell (1905) und Fleckenstein (1905).

Die folgenden Systeme wurden untersucht; die meisten Daten sind der Arbeit von Linebarger entnommen. Wo quantitative Ergebnisse vorhanden sind, habe ich den Namen des aussalzenden Körpers unterstrichen.

Wasser + Methylalkohol: mit $\underline{K_2CO_3}$ (de Bruyn, Linebarger).

Wasser + Äthylalkohol: mit $NaOH$, KOH, $\underline{KNO_3}$ (Dodge), $\underline{NH_4NO_3}$ (Fleckenstein), $\underline{K_2CO_3}$ (de Bruyn, Lescoeur, Bell), Na_2CO_3 (Ketner,

[1]) Kopp, Geschichte der Chemie 4, 275.

Linebarger), Na_2SO_4 (de Bruyn, Traube), $(NH_4)_2SO_4$ (de Bruyn, Traube, Bodländer), $Na_2S_2O_3$ (Parmentier), K_2CrO_4, Na_2HPO_4, Na_4SiO_4, $KAl(SO_4)_2$, Ammoniumcitrat; $MnSO_4$ (Brandès, Schiff), $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$; Benzophenon (Bell).

Wasser + Propylalkohol: Tabelle, Seite 202.

Wasser + Aceton: mit $LiCl$, NH_4Cl, $NaCl$ (Herz, Bathrick), KCl (Snell, Bathrick), $RbCl$, $NaBr$, KBr, NH_4Br, KCN, KOH, $NaOH$, $NaNO_3$ (Bathrick), NH_4NO_3, KNO_3 (Bathrick), $KClO_3$ (Snell), KCH_3CO_2, $NaCH_3CO_2$, Li_2SO_4, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ (Bell, Linebarger), Na_2CO_3 (Linebarger), K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2PHO_4, $H_2NH_4PO_4$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Mn(CH_3CO_2)_2$, $MnSO_4$ (Linebarger), $NiSO_4$, $CoSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, Rohrzucker (Bell, Herz), Maltose, Dextrose (Krugg), Naphtalin (Cady, Bell), Anethol, Benzophenon (Bell).

Wasser + Ammoniak: mit K_2CO_3 (Newth), Na_4SiO_4 (Proctor).

Wasser + Aminen: mit KOH (L. Henry).

Wasser + Antipyrin (Crismer): mit $NaCl$, KBr, KOH, $NaOH$, $NaNO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CrO_4, $Na_2S_2O_3$, Na- und NH_4-Phosphat, Na-Pyrophosphat, Na-Arsenat, Na-Biborat, Na-Tartrat, Kaliumcitrat, -tartrat, -fumarat, -oxalat, -malonat und -succinat; $CaCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$. KJ und SrN_2O_6 wirken nicht.

Wasser + Pyridin: Tabelle, Seite 205.

13. Eigene Untersuchungen (Fig. 5).

Die ausgeführten Untersuchungen sind zum grössten Teile unvollständig und geben nur Fragmente des vollständigen Diagramms. Ich habe daher diese Untersuchungen nach einer Methode, die der bei der Untersuchung der gewöhnlichen kr. L. T. verwendeten analog ist, wieder aufgenommen; meine Untersuchungen haben zu den folgenden Schlüssen geführt.

a. Bei geringer Konzentration löst sich der dritte Bestandteil in normaler Weise in dem untersuchten Flüssigkeitsgemisch; aber von einer bestimmten kleinsten Konzentration an trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Das Gebiet der nichthomogenen Lösungen wird von einer geschlossenen Kurve begrenzt, welche sich erweitert, wenn der Gehalt an der dritten Komponente zunimmt.

b. Nur gewisse Verbindungen, die verschieden sind für verschiedene untersuchte Flüssigkeitspaare, sind imstande, eine Trennung in zwei flüssige Schichten herbeizuführen; es sind dies vor allem die Salze,

aber auch unter Umständen organische Körper. Für jeden hat die zum Auftreten der zwei Schichten notwendige Konzentration einen verschiedenen Wert. Diese Konzentration ist im allgemeinen kleiner bei den Salzen, vermutlich hauptsächlich infolge ihrer Dissociation.

c. Kleineres Molekulargewicht und hoher Dissociationsgrad begünstigt die Wirksamkeit, ebenso eine grosse Verschiedenheit der Löslichkeit in den beiden Lösungsmitteln. Trotzdem sind manche Verbindungen,

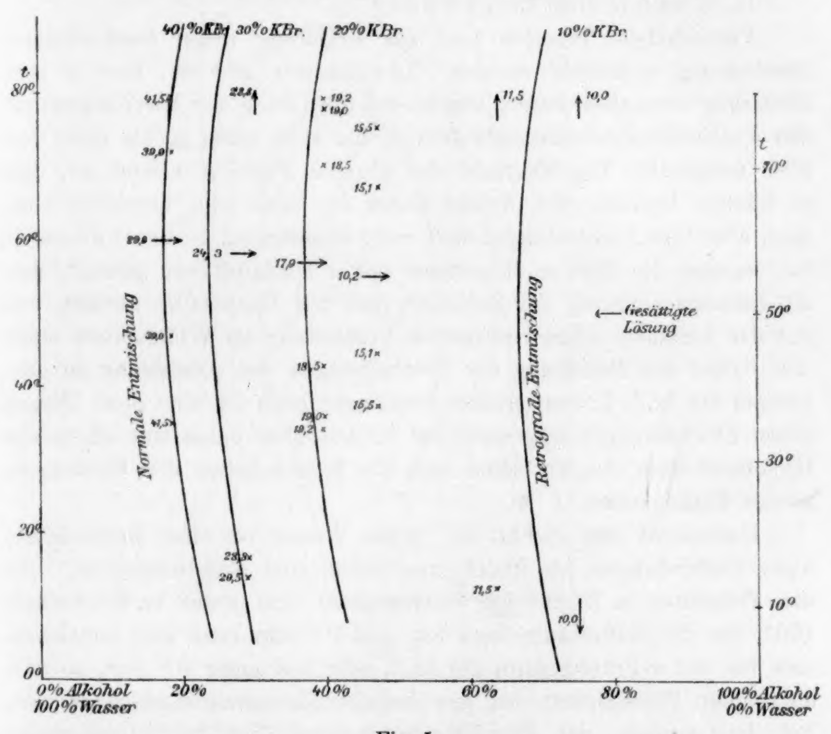


Fig. 5.

Aussalzung von Wasser + *n*-Propylalkoholgemischen durch *KBr* bei verschiedener Salzkonzentration.

welche diese beiden Bedingungen erfüllen, unwirksam, weil ihre Löslichkeit in der Mischung so gering ist, dass ihre Konzentration nicht den Wert erreicht, von dem an eine Trennung in zwei Schichten eintreten könnte.

d. Bei dem gleichen Flüssigkeitspaar liegt das durch verschiedene Salze verursachte Gebiet der inhomogenen Lösungen immer ungefähr in einer gleichen Gegend des Konzentrationstemperaturdiagramms, welche also besondere Eigenschaften besitzt.

e. Untersucht man verschiedene Mischungen von Wasser mit homologen Körpern, z. B. den Alkoholen, so findet man, dass die zur Abscheidung von zwei Schichten erforderliche Salzkonzentration abnimmt, und die Anzahl der wirksamen Salze steigt, wenn man zu den höhern Homologen übergeht. Diese Regelmässigkeit scheint auf zwei zusammenwirkenden Ursachen zu beruhen: die Löslichkeit der Salze in den Alkoholen sinkt, und die Affinität der letztern zum Wasser nimmt ebenfalls ab.

14. Theorie der Erscheinung.

Verschiedene Theorien sind zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung aufgestellt worden. Linebarger gibt an, dass er eine Erklärung versuchen werde, welche auf die Dichte der Mischungen und den Kapillaritätserscheinungen beruht, hat aber später nichts mehr darüber mitgeteilt. Die Mehrzahl der übrigen Forscher nimmt an, dass es flüssige Hydrate gibt, welche durch die Salze zum Vorschein kommen, aber ihre Anschauungen sind recht unbestimmt. Schreinemakers hat dagegen die letztere Hypothese heftig bekämpft und gezeigt, dass die Zusammensetzung der Schichten mit der Temperatur variiert, was mit der Annahme einer bestimmten Verbindung im Widerspruch steht. Auf Grund der Beziehung der Erscheinungen der Aussalzung zu denjenigen der kr. L. T. von ternären Gemengen habe ich eine neue Theorie dieser Erscheinungen aufgestellt und im Anschluss daran eine allgemeine Hypothese über das Verhalten und die Eigenschaften der Mischungen zweier Flüssigkeiten.

Untersucht man die kr. L. T. gegen Wasser bei einer Reihe homologer Verbindungen, so findet man sofort eine Regelmässigkeit. Bei den Fettsäuren z. B. hat die Valeriansäure eine obere kr. T. oberhalb 100°; für die Buttersäure fand ich —2·3°; man kann also annehmen, dass bei der *n*-Propionsäure die kr. T. sehr tief unter 0° liegt, so dass die beiden Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur mischbar sind. Bei den Aminen der Pyridinreihe dagegen, hat das symmetrische Collidin eine untere kr. L. T. mit Wasser bei 4° (nach Rothmund), das α-α^1-Lutidin, wie ich gefunden habe, bei ungefähr +40°, die Pikoline sind in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, und ihre kr. L. T. liegt daher wahrscheinlich oberhalb des Siedepunkts der Mischung. Bei den Alkoholen endlich weiss man (nach Alexejeff, Fig. 6), dass der Amylalkohol[1]) in Wasser sehr wenig löslich ist; der Isobutylalkohol hat eine obere kr. L. T. bei 130°, und der Verlauf der Kurve weist auf eine untere kr. T. bei ungefähr —30° hin. Nimmt man an, dass zwischen

[1]) W. Alexejeff, Wied. Ann. 28, 328 (1886).

zwei Homologen dieser Reihen (wie bei den Fettsäuren) eine Verschiedenheit in der kr. L. T. von wenigstens 100° besteht, so sieht man, dass das Zentrum der Sättigungskurve des Propylalkohols bei ungefähr 50° liegen sollte; aber die obere kr. L. T. würde 130—100 = 30° liegen, die unter kr. T. bei — 30° + 100° = 70°, und da die beiden Teile der Kurve übereinander greifen, so würde man eine „negative

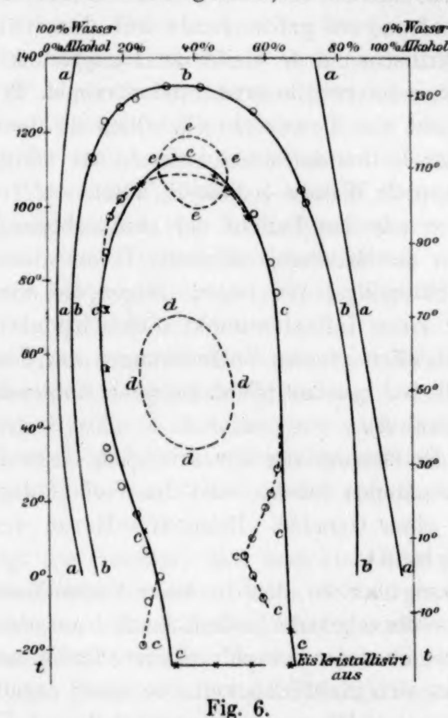


Fig. 6.

Sättigungskurven der Alkohole mit Wasser.

a Amylalkohol + Wasser nach Alexejeff.
b Isobutylalkohol + Wasser nach Alexejeff.
c Sekundärer Butylalkohol + Wasser { o und - - - nach Alexejeff. / × und —— nach Timmermans.
d Propylalkohol + Wasser (hypothetischer negativer Ring nach Timmermans).
e Tertiärer Butylalkohol + Wasser (hypothetischer negativer Ring nach Timmermans).

Sättigungskurve" erhalten; die beiden Flüssigkeiten sind mischbar, aber durch den Zusatz eines Salzes könnte die obere kr. L. T. (30°) erhöht, die untere (70°) erniedrigt werden, so dass die erstere höher als die letztere zu liegen kommt, und daher die Sättigungskurve sich wieder zeigt. Dies beobachtet man bei der Aussalzung.

Da diese Auffassung mir neu zu sein scheint, so halte ich es für zweckmässig, sie durch einige ergänzende Gründe zu stützen.

15. Konstitution der Mischungen von zwei Flüssigkeiten.

Wir betrachten die Isothermen, welche die Abhängigkeit des Totaldrucks einer Flüssigkeitsmischung mit einem obern kr. P. von der Zusammensetzung darstellen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Flüssigkeit in zwei Schichten zerfallen, die den gleichen Dampfdruck haben, da sie miteinander im Gleichgewicht stehen. Der totale Dampfdruck ist bei den Mischungen grösser als bei den reinen Komponenten. In der kritischen Zone bleibt der Dampfdruck noch über ein grosses Konzentrationsintervall konstant und maximal. Beispiel: Amylen + Anilin, untersucht von Konowalow[1]). Oberhalb der kr. T. wird der horizontale Teil der Isotherme immer kleiner, um schliesslich ganz zu verschwinden. Beispiel: Wasser + Phenol, untersucht von Lehfeldt[2]).

Daraus können wir den Verlauf der ebullioskopischen und kryoskopischen Kurven der Mischung ableiten: Wenn diese Kurven noch in der Nähe der Sättigungskurve liegen, zeigen sie alle ein Minimum (Siedepunkt) oder einen Inflexionspunkt (Schmelzpunkt), bei dem der Dampfdruck bei ziemlich grossen Veränderungen der Zusammensetzung der Mischung annähernd konstant bleibt. Beispiel: Kohlensäure + *o*-Nitrophenol nach Büchner[3]).

Bei weiterer Entfernung von der kritischen Gegend verschwinden allmählich die horizontalen Stücke, und der Verlauf der Kurve nähert sich immer mehr einer Geraden. Beispiel: *n*-Hexan + Methylalkohol, untersucht von Ryland[4]).

Gehen wir nun über zu den in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten. Entweder zeigen die Isothermen noch ausgezeichnete Punkte (Maxima), welche man auf der Dampfdruckkurve findet, und zwar ist dies der Fall, wenn man sich nicht allzuweit von einer negativen kritischen Kurve befindet. Beispiel: Wasser + Propylalkohol nach Konowalow[5]); oder die Homogeneïtät der Lösungen ist so vollständig geworden, dass diese ausgezeichneten Punkte verschwunden sind, und der Dampfdruck ändert sich dann ungefähr linear mit der Zusammensetzung. Dies tritt ein, wenn die zwei Bestandteile der Mischungen sehr nahe chemische Verwandte sind, und die negative kr. L. T. sehr weit entfernt ist. Beispiel: Chlorbenzol + Brombenzol nach Zawidzki[6]).

---

[1]) Drud. Ann. **10**, 360 (1903).

[2]) Phil. Mag. (5) **40**, 397 (1895) und **46**, 42 (1898).

[3]) Loc. cit.

[4]) Amer. Chem. Journ. **22**, 384 (1899).

[5]) Wied. Ann. **14**, 34 und 219 (1881).

[6]) Diese Zeitschr. **35**, 129 (1900).

Es kann endlich auch vorkommen, dass bei den Mischungen einer Reihe von Homologen mit einer zweiten Flüssigkeit die Reihenfolge: wenig lösliche Flüssigkeiten, Flüssigkeiten mit einer kr. T., nicht mit einem Glied abschliesst, bei dem die Mischbarkeit von einer Ähnlichkeit der Konstitution (Reihe der Alkohole mit Wasser) herrührt, sondern von der chemischen Affinität der beiden Bestandteile (Reihe der Fettsäuren mit Wasser). Dann sind in der Mischung mehr oder weniger beständige Verbindungen vorhanden. Wenn das Additionsprodukt im festen, wie im flüssigen Zustand beständig ist, so findet man bei dieser Verbindung einen Schmelzpunkt, welcher durch den Zusatz einer der beiden Bestandteile erniedrigt wird. Beispiel: Jodmethyl + Pyridin nach Aten[1]). Wenn die Verbindung sich im flüssigen Zustand mehr oder weniger spaltet, wird die Schmelzpunktskurve der Mischungen nicht mehr durch ein so spitzes Maximum gehen, sondern eine mehr abgeflachte Form haben. Beispiel: SO_3 + Wasser nach Pfaundler und Schnegg[2]).

Ebenso wird man, wenn der Siedepunkt ein Maximum zeigt, immer auf das Vorhandensein einer lockern Verbindung in der Lösung schliessen dürfen. Beispiel: Pyridin + Ameisensäure nach Zawidzki[3]).

Analoge Ideen sind für den Dampfdruck von Ostwald[4]), Zawidzki[3]) und Konowalow[5]), für den Schmelzpunkt von H. A. Lorentz[6]) entwickelt worden.

Daraus folgt das Resultat, dass man sich über die Nähe der kritischen Zone Rechenschaft geben kann, durch genaue Untersuchung der Dampfdruckkurve. Da Tabellen hierfür von verschiedenen Forschern zusammengestellt sind[7]), so hat man hier ein zuverlässiges Kriterium, um die Konstitution eines Flüssigkeitsgemisches vorherzusehen.

16. Erklärung der Eigenschaften von Flüssigkeitsmischungen.

Ausser den oben angegebenen Eigenschaften, die alle mit dem Dampfdruck in Zusammenhang stehen, gibt es noch eine grosse Anzahl anderer Eigenschaften, die für eine Mischung von zwei Flüssigkeiten

[1]) Aten, Diese Zeitschr. **54,** 113 (1906).
[2]) Wiener Akadem. Berichte **71,** II, 351 (1875).
[3]) Loc. cit.
[4]) Wied. Ann. **63,** 336 (1897).
[5]) Drud. Ann. **10,** 460 (1903).
[6]) Nach Stortenbeker, Diese Zeitschr. **10,** 294 (1892).
[7]) J. Timmermans, Bulletin de la Société Chimique de Belgique 1906.

untersucht sind. Allgemein kann man das Resultat dieser Untersuchungen in folgender Weise angeben:

a. Bei gewissen Gemischen sind die Veränderungen der Eigenschaften proportional der Zusammensetzung; dies ist der einfachste Fall, und jede Theorie beginnt mit dieser Annahme (z. B. die Regel von Pawlewski). Sie trifft gewöhnlich nur für Mischungen von Stoffen zu, welche eine sehr ähnliche Konstitution haben.

b. Die genauere Untersuchung führt dann überall auf anomale Fälle, in denen die Eigenschaften ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum oder Minimum zeigen. Diese ausgezeichneten Punkte werden gewöhnlich auf in den Lösungen bestehende Additionsprodukte zurückgeführt, und so kommt man dazu, die Existenz einer grossen Anzahl flüssiger Alkoholate, Hydrate usw. anzunehmen. Ich glaube, dass sich solche Maxima nach meiner Anschauung durch eine Annäherung an Inhomogenität erklären lassen.

Wenn man dann die Eigenschaften der Mischungen bei variabler Temperatur untersucht, so bemerkt man, dass die ausgezeichneten Punkte bei einer Veränderung der Temperatur ihre Stelle verändern; dies scheint mir schwer vereinbar mit der Existenz von bestimmten Additionsprodukten, deren Zusammensetzung natürlich nicht mit der Temperatur veränderlich sein kann. Nach meiner Theorie dagegen lässt sich diese Erscheinung voraussehen, denn diese Maxima müssen, wie man es bei den Dampfdrucken beobachtet, ihre Stellung mit der Temperatur verändern und schliesslich auch verschwinden, wenn man sich zu weit von der kritischen Gegend entfernt.

Ich glaube also, dass auch auf diesem Gebiet die Theorie der flüssigen Verbindungen aufgegeben werden sollte; in ihrer extremsten Form (Mendelejew, Pickering) ist sie schon seit langem verworfen worden. In vielen speziellen Fällen (Maxima und Minima der Siedepunkte, Kryohydrate, ternäre Mischungen mit zwei flüssigen Schichten) ist sie als falsch erwiesen worden; in den andern Fällen scheint sie mir nicht imstande zu sein, die untersuchten Erscheinungen zu erklären[1]), und noch weniger etwas voraussehen zu lassen, was bei meiner Theorie doch möglich ist.

17. Theorie von Bancroft und van der Waals.

Aignan und Dugas[2]), und Bancroft[3]) haben in bezug auf die kr. L. T. Ideen entwickelt, welche denen von de Heen und Traube

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 612 (1903).

[2]) Compt. rend. **125**, 498 (1897).

[3]) Journ. of phys. Chemistry **1**, 137 (1897).

für die kr. V. T. ähnlich sind. Nach diesen Forschern wäre die kr. L. T. einfach die Temperatur, bei welcher die beiden flüssigen Schichten zwar in ihrer Individualität erhalten bleiben, aber vollkommen mischbar werden. Ich kann mich den von diesen Autoren entwickelten Ansichten nicht anschliessen, doch glaube ich, dass sie in einer Hinsicht etwas an die von mir entwickelte Theorie über mischbare Flüssigkeiten erinnern, indem ich annehme, dass, wenn die Flüssigkeiten vollkommen mischbar sind, noch gewisse an die Inhomogenität erinnernde Eigenschaften zurückbleiben.

Es ist bekannt, dass die kr. L. T. eine allerdings geringe Veränderung mit dem Druck erfährt. [Versuche von Klobbie und van der Lee[1])]. van der Waals[2]) nimmt an, dass von einem bestimmten Drucke an alle Flüssigkeiten vollkommen miteinander mischbar werden. Würde man hierauf den Druck vermindern, so müssten sich die zwei im Gleichgewicht miteinander stehenden Schichten zeigen, und so eine immer grösser werdende Sättigungskurve zum Vorschein kommen. Man sieht, dass es unwahrscheinlich wäre, dass der zum Mischbarmachen erforderliche Druck immer grösser wäre als der Atmosphärendruck; dieser Druck muss unter Umständen kleiner sein, und dann betrachtet man die beiden Flüssigkeiten als mischbar. Es müsste also der Druck, unter dem wir arbeiten, nur ein anderer sein, damit unsere Kenntnisse über die Mischbarkeit von Flüssigkeiten ganz verändert würden. Leider ist die Ausführung der Versuche in den meisten Fällen unmöglich, denn die erforderlichen Drucke müssten entweder sehr gross oder sehr klein, häufig sogar negativ sein. Durch Einführung eines dritten Bestandteils lässt sich die kr. L. T. beliebig variieren, und auf diese Weise kann man sich in den meisten Fällen von ihrer wirklichen Existenz überzeugen.

C. Zwei ineinander wenig lösliche Flüssigkeiten.

18. Versuche (Fig. 7).

Nimmt man an, dass die wenig löslichen Flüssigkeitspaare einfach Mischungen sind, deren kr. L. T. zu hoch liegt, um praktisch zugänglich zu sein, so wird es klar, dass die Einwirkung eines dritten Bestandteils auf das Gleichgewicht der zwei Flüssigkeiten den gleichen Gesetzen gehorchen wird, wie sie früher für bekannte kr. T. aufgestellt worden sind. Folglich wird ein nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslicher

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 622 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 188 (1891).

Stoff ihre gegenseitige Löslichkeit herabsetzen und die Sättigungskurve erweitern und ein weiteres Hinausrücken ihrer kr. L. T. bewirken müssen. Besitzt jedoch der dritte Stoff eine in den beiden Flüssigkeiten annähernd gleiche Löslichkeit, so wird sein Zusatz zur Folge haben, dass die Sättigungskurve zusammengezogen, die gegenseitige Löslichkeit der zwei Flüssigkeiten erhöht, und die obere und untere kr. L. T. unter Umständen so weit verschoben werden, dass sie leicht zu erreichen sind.

Die Bestätigung meiner Ansichten wird erbracht durch die Versuche bei konstanter Temperatur von Nernst[1]) über die Löslichkeitserniedrigung, z. B. bei dem System Äther + Wasser + Naphtalin.

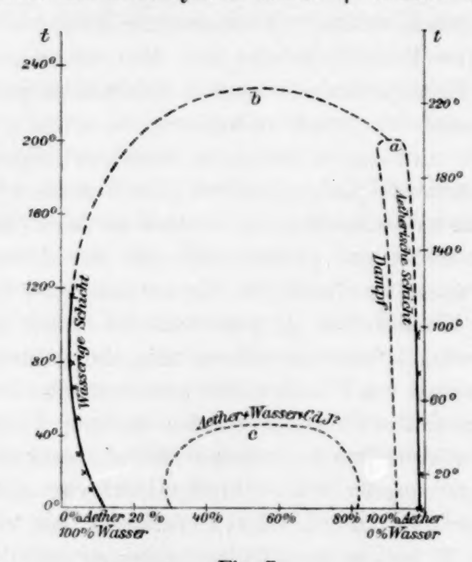


Fig. 7.

Gleichgewichte in den Systemen 40 % Wasser + 60 % Äther und 40 % Wasser + 60 % Äther + eine grosse Menge CdJ_2.

Im Gegensatz zu den erwähnten Versuchen sind die meinen bei variabler Temperatur ausgeführt worden. Ich habe versucht, durch Einführung eines dritten Stoffes in eine Mischung von wenig löslichen Flüssigkeiten die kr. L. T. auf eine zugängliche Temperatur herabzusetzen. Meine ersten Versuche haben sich erstreckt auf das System Wasser + sek. Butylalkohol, deren obere kr. L. T. über dem Siedepunkt (113·5°), und deren untere kr. L. T. sich unterhalb des kryohydratischen Punktes befindet. Durch Einführung von Hydrochinon, das in jeder der beiden Flüssigkeiten stark löslich ist, wird die Sättigungskurve immer mehr

[1]) Diese Zeitschr. 6, 16 (1890).

zusammengeschoben, so dass man bald die untere kr. L. T. beobachten kann, weil sie dann über den Gefrierpunkt des Gemisches hinaufgerückt ist. Endlich bei höhern Konzentrationen macht das Hydrochinon Wasser und Alkohol bei allen Temperaturen in allen Verhältnissen mischbar. Die gleichen Resultate sind von Schreinemakers mit dem System Wasser + Äther + Malonsäure, von Schuncke, Draper und Jüttner mit dem System Wasser + Äther + Chlorwasserstoff, und von mir mit den Systemen Wasser + Äther + Resorcin, Wasser + Benzaldehyd + Hydrochinon, Wasser + Nitromethan + Kadmiumjodid erhalten worden.

Die gleichen Gesetze finden Anwendung in dem wohlbekannten Fall von Flüssigkeiten, die untereinander wenig löslich sind, die sich jedoch bei Gegenwart einer dritten, in beiden löslichen Flüssigkeiten vollständig mischen. Bei den Systemen mit drei Flüssigkeiten gibt es auch Fälle, in denen man die ganze Sättigungskurve erhalten hat, wie bei dem System Wasser + Methyläthylketon + $1^1/_4\%$ Alkohol, das von Bruni untersucht worden ist.

Um schliesslich zu zeigen, wie allgemein gültig diese Gesetze sind, möchte ich darauf hinweisen, dass sie auch auf die von Wright und Thomson untersuchten Erscheinungen bei geschmolzenen ternären Metallegierungen anwendbar sind. Zink und Wismut z. B. sind im geschmolzenen Zustand wenig mischbar; ihre Sättigungskurve mit einer obern kr. L. T. von 825° ist von Spring und Romanow[1]) bestimmt worden. Der Zusatz geringer Mengen von Zinn, welches mit den beiden andern Bestandteilen mischbar ist, genügt, um die kr. T. erheblich herabzusetzen und das Gemisch homogen zu machen.

19. Theorie der Verteilungskoeffizienten und der Löslichkeitserniedrigung.

a. Auch die Verteilungserscheinungen eines dritten Stoffes zwischen zwei wenig löslichen Flüssigkeiten, die namentlich von Berthelot und Nernst[2]) untersucht worden sind, gehören in dieses Kapitel. Aber solange man, wie es bei diesen Arbeiten der Fall war, mit gegenseitig wenig löslichen Flüssigkeiten und geringen Konzentrationen des dritten Stoffes arbeitet, kann man annehmen, dass die Änderung in der gegenseitigen Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten nicht in Betracht kommt. Sobald aber diese Bedingungen nicht erfüllt sind, können starke Vergrösserungen der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten eintreten, wie es z. B. von Schuncke, Draper und Jüttner bei dem System

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 29 (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **8**, 110 (1891).

Wasser + Äther + Chlorwasserstoff beobachtet worden ist; von dem letztern ist diese Erscheinung auf die Bildung einer Verbindung zwischen Äther und Chlorwasserstoff zurückgeführt worden. Diese Annahme, die sich auf den Nernstschen Verteilungssatz stützt, scheint mir nicht gerechtfertigt, weil die zur Gültigkeit desselben erforderlichen Voraussetzungen hier nicht mehr erfüllt sind.

In bezug auf den Einfluss der Temperatur auf den Teilungskoeffizienten bemerkt Nernst nur, dass er zweifellos gering ist. Es geht aus meinen Versuchen hervor, dass dies der Fall sein kann, aber der entgegengesetzte Fall kann ebenfalls vorkommen, besonders wenn die Messungen bei einer Flüssigkeitsmischung ausgeführt sind, welche sich nicht zu weit entfernt von der kritischen Gegend befindet, denn in diesem Fall macht sich die Einwirkung der Temperatur besonders stark geltend. Aus diesen Ursachen halte ich die Gründe für unzureichend, welche von Hantzsch[1]) zugunsten der Existenz von Hydraten der Aminen in wässeriger Lösung angeführt wurden. Denn dieser Forscher geht von der Voraussetzung aus, dass der Teilungskoeffizient unveränderlich bleibt, wenn die Temperatur sich ändert; dies trifft für die Amine um so weniger zu, als ihre kr. L. T. nicht weit von der gewöhnlichen Temperatur entfernt ist.

b. Der Fall, dass der dritte Stoff sich nur in der einen der beiden Flüssigkeiten löst, tritt ein bei der Löslichkeitserniedrigung nach Nernst[2]). Diese Erniedrigung ist proportional der Konzentration des dritten Stoffes und gehorcht analogen Gesetzen, wie sie oben für die Veränderung der kr. L. T. angegeben sind. Dies muss der Fall sein, weil beide sich auf Veränderungen in verschiedenen Teilen der gleichen Sättigungskurve beziehen. Bei dieser Gelegenheit hat Nernst auf den starken Einfluss der Temperatur hingewiesen, was vollständig im Einklang mit meinen Voraussetzungen steht.

20. Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung.

Diese Theorie beschäftigt sich mit dem Einfluss, den ein fester Stoff auf die Löslichkeit eines festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffes in einer Flüssigkeit, gewöhnlich Wasser, ausübt. Diese Erscheinung ist zuerst von Setschenow[3]) untersucht worden für den Fall der Beeinflussung der Löslichkeit eines Nichtelektrolyten durch den Zusatz eines Salzes. In einer Arbeit von Rothmund und Wilsmore[4]) ist dann

[1]) Hantzsch und Sebald, Diese Zeitschr. **30**, 258 (1899).
[2]) Loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889).
[4]) Diese Zeitschr. **40**, 611 (1902).

gezeigt worden, dass diese Erscheinung eine gegenseitige ist, dass also, wenn die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten durch den Zusatz eines Salzes vermindert wird, auch umgekehrt das letztere in einer Lösung des betreffenden Nichtelektrolyten schwerer löslich ist als in reinem Wasser.

Obgleich diese Erscheinungen noch relativ wenig bekannt sind, so kann man doch sagen, dass der Einfluss der Elektrolyte viel grösser ist als derjenige der Nichtelektrolyte, und zweitens, dass die Salze, wenn man sie nach ihrer aussalzenden Wirkung ordnet, nahezu die gleiche Reihenfolge bilden, was auch der dritte Stoff sein mag, auf den sie ihren Einfluss ausüben; die Sulfate und Carbonate wirken stärker als die Chloride und Nitrate, die Natriumsalze mehr als die Kaliumsalze usw.

Diese Erscheinungen lassen sich vergleichen mit den von mir bei der Untersuchung der Sättigungskurve beobachteten: die eine der Flüssigkeiten ist das Lösungsmittel, die andere der Stoff, dessen Löslichkeit durch den Zusatz des dritten Bestandteils vermindert wird. Ich habe daher in der folgenden Tabelle für eine Reihe verschiedener Salze zusammengestellt:

a. den Koeffizienten der relativen äquivalenten Löslichkeitsbeeinflussung nach Rothmund und Biltz[1]); je grösser dieser ist, um so grösser ist die aussalzende Wirkung des Salzes;

b. die Erhöhung der Sättigungstemperatur des Systems Wasser + Alkohol + Isobutylalkohol, welche eintritt, wenn man das Wasser durch eine ein Äquivalent des Salzes im Liter enthaltende Lösung ersetzt (nach Pfeiffer);

c. die äquivalente Erhöhung der kr. L. T. der Mischung Wasser + Phenol unter dem Einfluss verschiedener Salze (die Werte beziehen sich auf eine Konzentration des Salzes von 1 Äquivalent in 1 kg Wasser); je grösser sie ist, um so stärker wirkt das Salz;

d. die kleinsten Mengen der Salze, ausgedrückt in Äquivalenten, welche genügen, um bei den Systemen Wasser + *n*-Propylalkohol und Wasser + Pyridin ein Zerfallen in zwei Schichten zu bewirken. Das Salz ist am wirksamsten, bei dem die diesen Effekt bewirkende Menge am kleinsten ist.

Bei der Prüfung dieser Tabelle findet man, dass der Parallelismus der verschiedenen Reihen ziemlich befriedigend ist; wenn er nicht vollkommen ist, so rührt dies wahrscheinlich daher, dass die Löslichkeit der Salze in den verschiedenen auszusalzenden Flüssigkeiten verschieden ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 41 (1903).

Studiertes Salz	a. *Rothmund* und *Biltz*	b. *Pfeiffer*	c. Wasser + Phenol	d. Wasser + *n*-Propylalkohol	e. Wasser + Pyridin
$^1/_2 K_2CO_3$	38	+ 3·9 °	—	0·36	0·66
$^1/_2 K_2SO_4$	37	+ 6·85°	120°	(zu wenig löslich)	
$^1/_2 MgSO_4$	32	—	90°	0·42	0·40
$NaCl$	28	+ 4·7 °	75°	0·94	[zwei Schichten]
KCl	15·6	+ 4·7 °	90°	0·90	1·17
KBr	12·4	+ 3·25°	84°	1·56	2·13
$NaClO_3$	8	— 0·3°	—	[zwei Schichten]	6·37
KNO_3	0	—	61°	1·48	[zwei Schichten]
$^1/_2 BaN_2O_6$	24	—	67°	(zu wenig löslich)	
KJ	— 5·5	— 1·6 °	—	(in d. 2 Flüssigkeiten löslich)	

II. Betrachtung der Erscheinungen vom Standpunkt der Phasenlehre.

A. Die Mischungen von drei Flüssigkeiten.

21. Allgemeines.

Im Verlauf der vorausgehenden Untersuchungen habe ich öfters Gelegenheit gehabt, auf Erscheinungen zu stossen, welche einige auf den ersten Blick schwer begreifliche Eigentümlichkeiten zeigen; später, bei der Verfolgung des Parallelismus zwischen der kr. V. T. der Lösungen von zwei Bestandteilen und der kr. L. T. der Systeme aus drei Bestandteilen, ist es mir gelungen, die richtige Deutung dafür zu finden. Es folgt daraus aufs neue die tiefgehende Ähnlichkeit zwischen den beiden Arten von kritischen Erscheinungen und zuweilen eine ganz neue Deutung für altbekannte Tatsachen.

Um diesen Vergleich mit Nutzen ausführen zu können, muss man genau gleiche Verhältnisse aufsuchen. Bei der kr. V. T. von Lösungen untersucht man die Erscheinungen, welche eine Lösung bei der Verdampfung im leeren Raume zeigt; um also einen genauen Vergleich mit den kr. L. T. von ternären Mischungen ausführen zu können, wird man die Erscheinungen untersuchen müssen, welche bei dem Zusammenbringen einer Lösung der dritten Komponente in einer der Flüssigkeiten mit der zweiten Flüssigkeit, welche hier die Stelle des leeren Raumes einnimmt, auftreten. Man kann also die ternäre Mischung auffassen als bestehend aus zwei Teilen: eine Lösung des dritten Stoffes in einer der Flüssigkeiten und eine andere Flüssigkeit, mit welcher diese Lösung sich mischt.

Bei der Mischung von drei Flüssigkeiten können verschiedene Fälle eintreten:

a. Von den drei Flüssigkeiten sind immer je zwei vollkommen miteinander mischbar. Die ternäre Mischung wird also bei jeder Temperatur und jeder Konzentration homogen sein. Dieser Fall ist so bekannt, dass nichts mehr darüber gesagt zu werden braucht. Beispiel: Wasser + Alkohol + Aceton.

b. Zwei Flüssigkeiten sind miteinander mischbar, aber alle beide sind wenig löslich in der dritten. Dieser Fall ist weiter unten genauer besprochen. Beispiel: Wasser + Alkohol + Äthylencyanid (§ 22).

c. Zwei von den Flüssigkeiten sind untereinander wenig löslich, aber mischbar mit der dritten. Dieser Fall ist oben genauer besprochen worden bei dem Einfluss eines dritten Bestandteils auf die kr. L. T. von zwei Flüssigkeiten. Beispiel: Wasser + Alkohol + Phenol (§ 7e u. 18).

d. Von den drei Flüssigkeiten sind immer je zwei ineinander wenig löslich. Der Fall wird unten besprochen werden. Beispiel: Wasser + Hexan + Anilin (§ 24).

22. Kr. L. T. der Mischungen von drei Flüssigkeiten, von denen zwei miteinander mischbar sind (b).

Für jedes der im folgenden zu behandelnden Kapitel habe ich als Vorbild eine umfassendere Arbeit über die gleiche Frage auf dem Gebiete der kr. V. T. genommen.

Es handelt sich in diesem Abschnitt um eine Mischung von zwei Flüssigkeiten, deren jede eine bestimmte kr. L. T. mit dem gleichen dritten Bestandteil hat; es ist dies das von Caubet[1]) und Centnerszwer[2]) bei der Untersuchung der kr. V. T. von Mischungen zweier Flüssigkeiten behandelte Problem. Dabei können zwei Fälle auftreten:

a. Die kr. L. T. von allen möglichen Mischungen liegt zwischen den kr. L. T. der reinen Flüssigkeiten und ist mit mehr oder weniger Genauigkeit eine lineare Funktion der Zusammensetzung der Mischung. Beispiel: Wasser + Phenol + Anilin (Alexejew u. Schreinemakers).

Wasser + Phenol	kr. L. T. 69°,	kr. K. 29%	Phenol,
Wasser + Anilin	kr. L. T. 165°,	kr. K. 37%	Anilin,
Wasser + „Anilinphenolat“[3])	kr. L. T. 140°,	kr. K. 34%	Phenolat.

Andere Beispiele: Wasser + Phenol + *p*-Nitrophenol,
Wasser + Alkohol + Petroleum (Crismer),
Wasser + Triäthylamin + Äther (Schreinemakers).

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 257 (1901).
[2]) Centnerszwer und Zoppi, Diese Zeitschr. **54**, 689 (1906).
[3]) Alexejew bezeichnet als Anilinphenolat äquimolekulare Mischungen von Anilin und Phenol.

Diese Mischungen fügen sich also einem der Regel von Pawlewski analogen Gesetz, welches sich auf die kr. V. T. der Mischungen von zwei Flüssigkeiten bezieht; Crismer hat zuerst auf die mögliche Existenz dieser Art von Systemen bei der kr. L. T. hingewiesen und von dieser Regel bei den technischen Anwendungen Gebrauch gemacht.

b. Es kann auch eintreten, dass die kr. L. T. gewisser Mischungen ein Maximum oder ein Minimum ist, das ausserhalb der kr. L. T. der reinen Komponenten fällt. Caubet hat zuerst die Aufmerksamkeit auf diesen Fall gelenkt und dieser höchsten oder tiefsten kr. T. den Namen eines Punktes von Gibbs und Konowalow gegeben auf Grund des Vergleichs mit den höchsten oder tiefsten Siedepunkten der Mischungen von zwei Flüssigkeiten. Seine Versuche schienen Roozeboom[1]) nicht einwandfrei, aber die Existenz ähnlicher Systeme scheint mir bewiesen durch die neue Arbeit von Centnerszwer und Zoppi über die Mischung von Alkohol und Äther.

Was die kr. L. T. betrifft, so sind jedoch diese Fälle selten.

Beispiel: Wasser + Alkohol + Äthylencyanid (Schreinemakers).
Äthylencyanid + Wasser kr. L. T. 55°,
Äthylencyanid + Alkohol kr. L. T. 39°,

Bei bestimmten ternären Mischungen sinkt die kr. T. bis zur Zimmertemperatur.

Andere Beispiele: Wasser + Äther + Chlorwasserstoff,
Wasser + Phenol + Salicylsäure,
Wasser + Phenol + Aceton (Schreinemakers),
Wasser + Äthylencyanid + Benzoesäure.

23. Es ist seit langem bekannt, dass bei Lösungen die beobachtete kr. V. T. merklich von der Füllung der zugeschmolzenen Röhre abhängt. Wenn der Meniskus in dem Augenblick verschwindet, wo Dampf und Flüssigkeit nahezu das nämliche Volumen einnehmen, so arbeitet man unter dem kritischen Druck, und die abgelesene Temperatur ist die wirkliche kr. T.; Centnerszwer[2]) hat vor kurzem auf die Wichtigkeit dieser Tatsache bei der Untersuchung der kr. V. T. von Lösungen hingewiesen.

Das gleiche habe ich bemerkt bei der kr. L. T. Es ist bekannt, dass die Temperatur, bei der der Meniskus zwischen zwei flüssigen Phasen verschwindet, der genauen kritischen Temperatur nur entspricht,

---

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte. 2. Heft, S. 48 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **46**, 454 (1903).

wenn die zwei Bestandteile in einem gewissen Gewichtsverhältnis, der kritischen Konzentration, zueinander stehen. Wenn man mit Mischungen von drei Flüssigkeiten arbeitet, deren kr. L. T. man aufsucht, kann die gleiche Fehlerquelle sich sehr bedeutend geltend machen.

Wenn wir z. B. in einer Mischung von Wasser und Phenol von der der kr. K.[1]) entsprechenden Zusammensetzung immer grössere Mengen von Naphtalin hinzufügen, so werden wir für jedes der ternären Gemische eine Sättigungstemperatur erhalten, welche immer eine wahre kr. T. ist. Wenn wir dagegen der gleichen Mischung *p*-Nitrophenol zusetzen, eine Flüssigkeit, deren kr. L. T. (90°) mit Wasser sehr nahe bei derjenigen des Phenols (65°) liegt, so werden die Erscheinungen ganz verschieden sein. Der Zusatz des *p*-Nitrophenols wird zuerst eine Erhöhung der Sättigungstemperatur hervorrufen, dann im Gegenteil eine immer schnellere Erniedrigung; das kommt daher, weil wir aus der kritischen Gegend gekommen sind. Wenn wir in dieser Gegend bleiben wollen, muss nicht das Phenol allein, sondern die Mischung Phenol + *p*-Nitrophenol zu der Menge des Wassers im Verhältnis der kr. K. stehen. Wenn man nur *p*-Nitrophenol zugibt, so wird die Menge des vorhandenen Wassers bald ungenügend sein, und man wird sich nicht mehr in der kritischen Gegend befinden.

Es wäre dies das Gleiche, wie wenn man die kr. V. T. einer Mischung auf folgende Weise bestimmen wollte: In einer zugeschmolzenen Röhre bestimmt man die kr. T. der ersten Flüssigkeit bei dem kr. Druck. Hierauf fügt man wachsende Mengen der zweiten Flüssigkeit hinzu; der vom Dampf eingenommene Raum wird kleiner und kleiner werden, und folglich wird der Druck, unter dem man arbeitet, zu stark, man ist nicht mehr in der kritischen Gegend, und die abgelesene Sättigungstemperatur wird tiefer liegen als die wirkliche kr. T.

Beispiel: Wasser + Phenol, kr. T. 65·3°, kr. K. 37 % Phenol,
Wasser + *p*-Nitrophenol, kr. T. 90·3°, kr. K. 37 % *p*-Nitrophenol.

Zu 2·17 g einer 36·5 %igen Lösung von Phenol werden 0·250 g *p*-Nitrophenol zugesetzt; die kr. T. steigt auf 68·2°; ein weiterer Zusatz von 0·455 g *p*-Nitrophenol erhöht die Sättigungstemperatur auf 70°; bei einem dritten Zusatz von 0·53 g *p*-Nitrophenol sinkt die Sättigungstemperatur bis 68·0°. Schliesslich enthält die Lösung 0·97 g Wasser, 1·2 g Phenol und 1·235 g *p*-Nitrophenol, d. h. 60 % der Mischung der beiden Phenole. Es ist also die kritische Gegend verlassen worden.

---

[1]) Im folgenden werde ich überall kr. K. für kritische Konzentration schreiben.

24. Mischungen von drei Flüssigkeiten, welche drei flüssige Schichten bilden (d).

Dieser Fall entspricht dem Verhalten von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten bei der kr. V. T. Ich habe als Vorbild die Arbeiten von Kuenen und Robson[1]) und von Büchner[2]) genommen.

Bei der kr. V. T. können zwei Fälle auftreten:

a. Wasser + Phenol. Bei gewöhnlicher Temperatur hat man drei Phasen: wässerige Schicht, phenolige Schicht und Dampf. Bei Erhöhung der Temperatur wird man zuerst die kr. L. T. der zwei flüssigen Phasen erreichen; hierauf wird eine kr. V. T. zwischen der homogenen Flüssigkeitsmischung und dem Dampf auftreten.

b. Wasser + Äther (Fig. 7). Bei gewöhnlicher Temperatur bestehen wieder drei Phasen. Bei Erhöhung der Temperatur wird man zuerst eine kr. V. T. zwischen der ätherischen Schicht und dem Dampf erreichen; hierauf wird die wässerige Schicht ihrerseits ebenfalls eine kr. V. T. zeigen, bei der das Ganze homogen wird.

Bei der kr. L. T. fallen die beiden Fälle zusammen, alle in Betracht kommenden kr. T. sind kr. L. T., zwischen denen man keine qualitativen Unterschiede machen kann; bei einer passenden tiefen Temperatur wird man drei übereinander liegende flüssige Schichten haben. Beim Erhitzen wird man zuerst die kr. L. T. für zwei von ihnen erreichen, und die so entstandene homogene Schicht kann dann ihrerseits eine Sättigungstemperatur mit der dritten Schicht erreichen, so dass das Ganze homogen wird.

Beispiele dieser Art sind schon zuweilen in der Literatur mitgeteilt, und ich habe auch selbst einige aufgefunden. Im folgenden ist eine möglichst vollständige Zusammenstellung dieser merkwürdigen Systeme gegeben, bei welchen innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen drei flüssige Schichten im Gleichgewichtszustande nebeneinander bestehen können[3]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 361 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **54**, 686 (1906).

[3]) Dwelshauvers-Dery (Bull. de l'Acad. des Scienc. de Belg. [3] **29**, 277. 1895) gibt an, dass die Systeme Wasser + Alkohol oder Aceton in der Nähe des kr. P. zwei flüssige und eine dampfförmige Schicht geben; diese ganz vereinzelte Beobachtung scheint mir nicht ganz einwandsfrei, da der Verfasser nur wenige Angaben über die zur Vermeidung der möglichen Versuchsfehler (Angriff des Glases bei der hohen Temperatur, Täuschung durch Reflexionserscheinungen usw.) getroffenen Vorsichtsmassregeln macht.

Wasser + Äther + Äthylencyanid (Schreinemakers),
Wasser + Äther + Cyanoform (Hantzsch),
Wasser + Äther + Silicomolybdänsäure (Parmentier),
Eisen + Zink + Blei,
Wasser + Äthylencyanid + {Hexan, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Triäthylamin, sek. Butylalkohol usw.
Waser + {Anilin + Hexan, / Nitrobenzol + Trimethyläthylen},
Wasser + Nitromethan + {Hexan, Schwefelkohlenstoff},

Man kann mit Sicherheit voraussehen, dass sich die folgenden, bisher nicht untersuchten Systeme ebenso verhalten:

Methylalkohol + {Schwefelkohlenstoff, Hexan} + Äthylencyanid,
Wasser + Schwefel + {Benzylchlorid, Benzol, Hexan, Anilin usw.

Das System Wasser + Nitrobenzol + Hexan eignet sich besonders zur Demonstration, weil die kr. L. T. zwischen den Schichten von Hexan und Nitrobenzol bei ungefähr 20° liegt.

B. Zwei Flüssigkeiten und ein fester Körper.

25. Retrograde Mischung und Entmischung (Fig. 8).

Als Vorbilder nehme ich hier die Arbeit von Caubet[1]) für das Gebiet der Verdampfung und diejenige von Zawidzki und Centnerszwer[2]) für das Gebiet der Lösung.

Als Beispiel soll das von Schreinemakers untersuchte System Wasser + Phenol + Chlornatrium[3]) dienen; weitere Beispiele werden in den Tabellen angegeben.

Betrachten wir, welche Erscheinungen auftreten, wenn wir bei konstanter Temperatur zu einer 1%igen Chlornatriumlösung immer mehr Phenol zusetzen. Vier Fälle können auftreten, je nachdem man unter

---

[1]) Loc. cit.
[2]) Drud. Ann. **19**, 426 (1906).
[3]) Diese Zeitschr. **29**, 597 (1899).

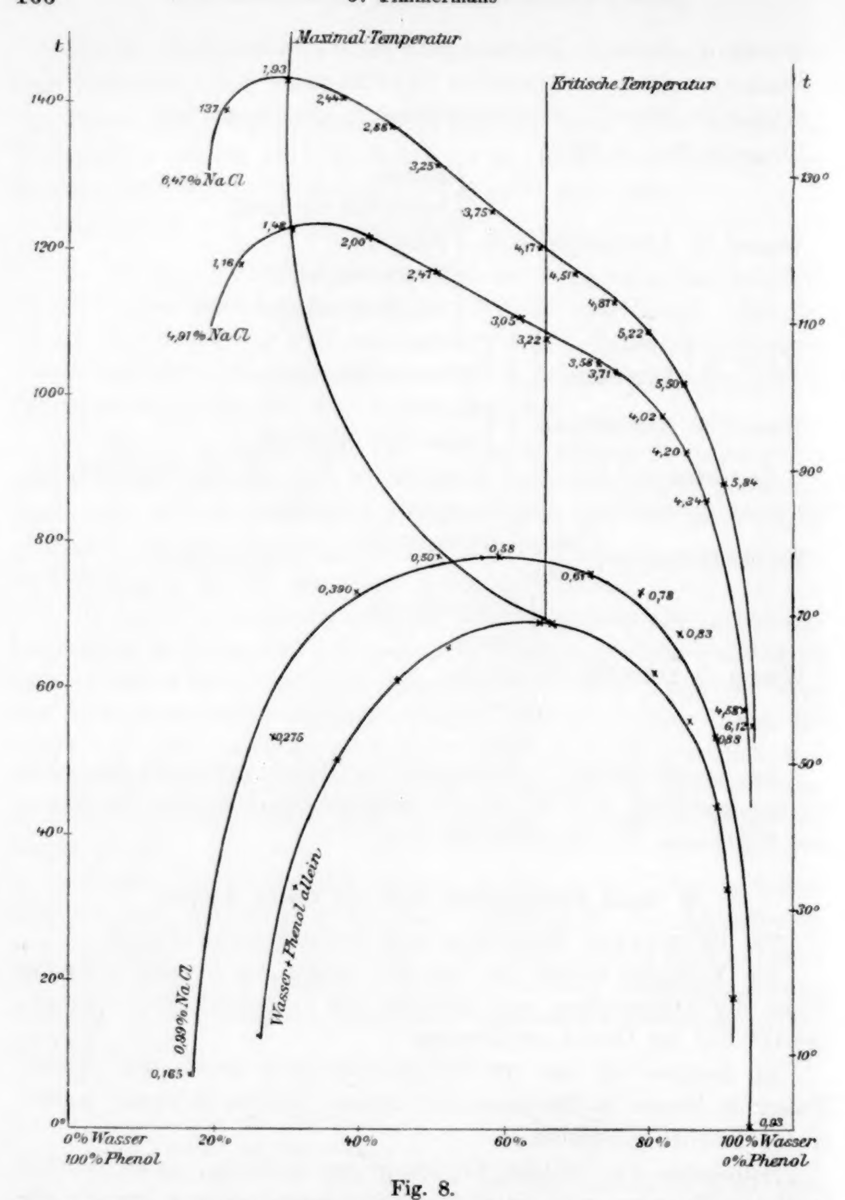


Fig. 8.

der kr. L. T., bei dieser Temperatur, zwischen dieser Temperatur und der maximalen Sättigungstemperatur oder oberhalb der letztern arbeitet.

a. Unterhalb der kr. L. T. (normale Mischung). Die Lösung bleibt bei Anwesenheit geringer Mengen von Phenol homogen. Die Konzentration des Phenols wird bald gross genug, um zur Bildung einer

zweiten flüssigen Schicht Veranlassung zu geben, welche anfangs wenig umfangreich ist und mit der Menge des zugesetzten Phenols zunimmt. Das Volumen der wässerigen Lösung nimmt im Gegenteil ab, bis sie vollkommen verschwindet, da sie sich vollständig im Phenol aufgelöst hat. Von diesem Moment an wird die Lösung homogen bleiben, wie gross auch der Überschuss des zugesetzten Phenols ist. Dies ist der Fall der normalen Entmischung und Mischung.

b. Bei der kr. L. T. (kritische Entmischung). Es geschieht hier genau das gleiche wie unterhalb der kr. L. T., nur dass, sobald die kr. K. erreicht ist, die bis dahin homogen gebliebene Lösung sich plötzlich in zwei Schichten von gleichem Volumen trennt; der weitere Zusatz von Phenol führt dann bald zum Verschwinden der wässerigen Schicht wie in dem vorausgehenden Fall.

c. Oberhalb der kr. L. T. (retrograde Entmischung). Die Mischung der wässerigen Lösung mit Phenol bleibt homogen bis oberhalb der kr. K. des Paares Wasser + Phenol; hierauf zerfällt die Lösung in zwei Schichten, eine grosse phenolige und eine kleine wässerige. Der Umfang der letztern nimmt zu, erreicht ein Maximum, in dem sie aber erheblich hinter der andern zurückbleibt, und verschwindet endlich, indem sie sich in der phenoligen Schicht auflöst.

d. Oberhalb der maximalen Sättigungstemperatur bleibt die Lösung immer homogen.

26. Kritische Lösungstemperatur und maximale Sättigungstemperatur.

Es zeigt sich, wie wichtig die Unterscheidung zwischen der kr. L. T. und der maximalen Sättigungstemperatur ist. Schreinemakers hat die ersten Beispiele dieser Erscheinungen entdeckt, jedoch ohne ihre ganze Tragweite zu überblicken. Centnerszwer hat sie aufgeklärt, und ich habe verschiedene Beispiele dafür gefunden; denn wenn die kr. L. T. durch einen festen Körper erhöht wird, so treten sehr häufig mehr oder weniger deutlich die Erscheinungen der retrograden Entmischung und Mischung auf.

Es gibt für die kr. V. T. von reinen Körpern und die kr. L. T. von zwei Flüssigkeiten zwei verschiedene Definitionen des kr. Punktes. Nach der ersten, die vermutlich auf Andrews[1]) zurückzuführen ist, versteht man unter der kr. T. die höchste Temperatur, bei welcher es möglich ist, zwei verschiedene Phasen im Gleichgewicht nebeneinander zu unterscheiden, und oberhalb welcher der Inhalt homogen bleibt, wie

[1]) Chem. News **4**, 158 (1861) und Pogg. Ann. Erg.-Bd. **5**, 64 (1871).

gross auch der Dampfdruck oder osmotische Druck ist. Die zweite, welche zuerst von W. Gibbs deutlich ausgesprochen und von Ostwald und Duhem angenommen worden ist, sagt aus, dass die kr. T. diejenige Temperatur ist, bei welcher die nebeneinander bestehenden Phasen die nämliche Konzentration und die nämlichen Eigenschaften besitzen und folglich identisch werden. Die beiden Definitionen besagen dasselbe für einen Bestandteil bei der kr. V. T. und für zwei Bestandteile bei der kr. L. T., geben aber verschiedene Resultate, bei der Anwendung auf die kr. V. T. bei zwei Komponenten und auf die kr. L. T. bei ternären Systemen; die erste bedeutet die Temperatur, die hier als maximale Sättigungstemperatur bezeichnet wird, die zweite die wahre kr. T. Als hauptsächlichen Grund für diese Anschauung sind von Duhem und Caubet folgende Überlegungen gegeben worden: Bei der wahren kr. T. verschwindet der Meniskus zwischen den zwei Phasen, weil jeder Unterschied in der Konzentration und den Eigenschaften der beiden Phasen verschwunden ist; bei der maximalen Sättigungstemperatur dagegen wie bei allen andern Punkten der Sättigungskurve, ausser dem kr. P., löst sich einfach eine der Schichten in der andern auf, behält aber bis zum letzten Augenblick eine verschiedene Zusammensetzung bei[1]).

27. Retrograde Erstarrung (Fig. 9).

Eine ähnliche sehr instruktive Übertragung kann auch für die Untersuchungen von Smits[2]) und Büchner[3]) über die Eigentümlichkeiten der Löslichkeitskurve in der kritischen Gegend ausgeführt werden. Interessante Fälle können nur dann auftreten, wenn jeder der beiden Bestandteile A und B eine kr. L. T. mit der dritten Komponente C aufweist, und wenn der Schmelzpunkt von B oberhalb der kr. L. T. von A liegt. Zur Vereinfachung nehmen wir A und B als mischbar im geschmolzenen Zustand an. Es können dann zwei verschiedene Fälle auftreten, je nach der Löslichkeit von festem B in geschmolzenem A.

a. B ist sehr leicht löslich in A. a und b sind die kr. L. T. von reinem A und B in C. d ist der Schmelzpunkt unter C von reinem B. ab ist die Kurve der kr. L. T. von Mischungen von $A + B$ in C.

[1]) In seiner Darlegung spricht Centnerszwer davon, dass man eine wässerige Lösung nicht nur mit reinem Phenol, sondern mit einer zweiten phenoligen Lösung von der gleichen Konzentration vermischen muss; es ist dies augenscheinlich ein Versehen.

[2]) Diese Zeitschr. **51**, 193 (1905); siehe auch Figg. 1 und 2 jener Arbeit.

[3]) Diese Zeitschr. **56**, 270 (1906).

bd ist die Sättigungskurve von geschmolzenem *B* in *C*. *ae* ist die Sättigungskurve von flüssigem *A* in *C*.

Da nach der gemachten Annahme die Löslichkeit von *A* in *B* sehr gross ist, so wird es immer möglich sein, so konzentrierte Lösungen

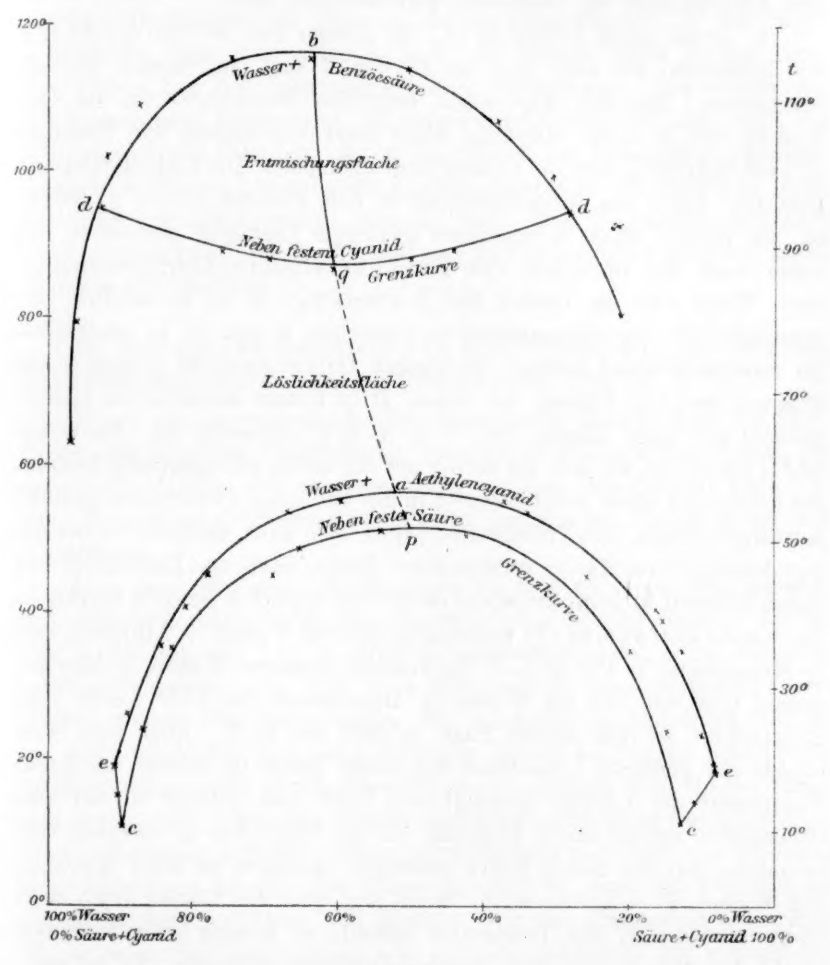


Fig. 9.

Gleichgewichte im System Wasser + Äthylencyanid + Benzoesäure (nach Schreinemakers).

von *A* in *B* herzustellen, dass man die Sättigungskurve *ab* vollständig herstellen kann. Es wird dagegen unmöglich sein, gesättigte Lösungen von *A* in *B* herzustellen, denn vor der Erreichung der Sättigung wird die Lösung in zwei Schichten zerfallen.

Diese Bedingungen sind erfüllt beim System Wasser + Phenol + Benzoesäure (Schmelzpunkt unter Wasser 98°), bei welchem alle Mischungen zwischen Wasser und reinem Phenol und Wasser + reiner Säure realisierbar sind; das ist überhaupt der bei der Mischung von drei Flüssigkeiten am häufigsten vorkommende Fall.

b. *B* ist wenig löslich in *A*. In diesem Fall ist nur die kr. L. T. von Systemen, die sehr reich an *B* oder *A* sind, im stabilen Zustand realisierbar. Bei den dazwischen liegenden Mischungen ist die Löslichkeit von *B* in der Mischung nicht mehr ausreichend zur Trennung in zwei Schichten, und die Lösung bleibt homogen. Die Löslichkeitskurve schneidet daher die Sättigungskurve in den Punkten *p* und *q*, welche an der dritten festen Komponente gesättigte Lösungen darstellen, und daher nach der Definition von Büchner kritische Lösungsendpunkte sind. Wenn man die Lösung für *B* übersättigt, so ist es möglich, den instabilen Teil der Sättigungskurve (zwischen *p* und *q*) zu realisieren. Im stabilen Zustand werden im ganzen Gebiet zwischen *p* und *q* nur Systeme bestehen können, bei denen *B* in festem Zustande im Gleichgewicht mit einer Lösung von *B* + *A* in *C* anwesend ist. Da *B* fest und *A* flüssig ist, so sind wir wieder auf das schon oft behandelte Problem der Löslichkeit eines festen Körpers in der Mischung zweier Lösungsmittel zurückgekommen. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei der erst kürzlich von Smits untersuchten Frage, nach der Löslichkeit von festen Körpern in komprimierten Gasen. Ein typisches Beispiel hierfür ist das von Schreinemakers untersuchte System Wasser + Äthylencyanid + Benzoesäure[1]). Die kr. L. T. des Flüssigkeitspaares Wasser + Äthylencyanid liegt bei 55°, für Wasser + Benzoesäure bei 116°. Setzt man Benzoesäure zu dem ersten Paar, so fällt die kr. T. Aber bald wird infolge der geringen Löslichkeit der festen Säure in Wasser bei dieser Temperatur die Lösung gesättigt sein, und man gelangt so auf eine Grenzkurve, auf der die kr. Endtemp. bei 51° liegt; von da an erhält man homogene mit der festen Säure gesättigte Lösungen in einer Mischung von Wasser + Äthylencyanid. Wenn man aber der Lösung noch mehr Säure zusetzt und die Temperatur erhöht, so kommt man zu einem Punkt, bei dem wieder zwei flüssige Schichten auftreten. Es ist nämlich dann die kr. L. T. von Wasser + Benzoesäure durch den Zusatz von Äthylencyanid, welches mit den beiden andern Komponenten mischbar ist, so weit erniedrigt, dass eine neue Entmischungsgegend erreicht worden ist, deren kr. Endpunkt bei 95° liegt. Von da an hat man

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 236 (1898).

immer zwei flüssige Schichten, bis der kr. L. P. von reiner Benzoesäure (115·5°) in Wasser erreicht ist. Ich habe genau die gleichen Verhältnisse bei dem System Wasser + Phenol + Salicylsäure gefunden.

In einer grossen Anzahl von Fällen ist das vorausgehende Diagramm nur zum Teil realisierbar. Das ist besonders der Fall, wenn der feste Bestandteil ein Salz ist, dessen Schmelzpunkt in der Regel so hoch ist, dass man seine kr. L. T. mit Wasser nicht finden kann. Der untere Teil des Diagramms bleibt unverändert. Das Gebiet der nichthomogenen Mischungen (Entmischungsflächen), in dem sich die Sättigungskurven befinden, ist von dem Gebiet der homogenen Lösungen (Löslichkeitsflächen), welche die Löslichkeitskurven des Salzes in einer Mischung der Lösungsmittel enthält, durch eine Grenzkurve getrennt; Schreinemakers und die Schüler von Bancroft haben mehrere dieser Grenzkurven bestimmt.

28. Retrograde Entmischung und Erstarrung bei in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten (Fig. 5).

Wenn die im vorausgehenden entwickelte Theorie über das Verhalten der in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten richtig ist, so müssen wir bei den entsprechenden ternären Mischungen Fälle finden, welche vergleichbar sind mit der retrograden Entmischung und Erstarrung.

Um unter ähnlichen Bedingungen zu arbeiten, muss man allmählich Alkohol zu einer wässerigen konzentrierten Lösung eines in Wasser sehr leicht löslichen und in Alkohol unlöslichen Salzes, z. B. Natriumcarbonat zusetzen. Es wird eine Trennung in zwei Schichten stattfinden, welche die Bedingungen der normalen Entmischung erfüllt. Im Augenblick der Trennung wird die untere salzhaltige Schicht die umfangreichere sein; durch Hinzufügen von Alkohol wird sie sich langsam vermindern zugunsten der alkoholischen Schicht und sich schliesslich vollkommen auflösen. Wenn man dagegen mit einer viel verdünntern wässerigen Lösung des Salzes arbeitet, so dass die Erscheinung der Aussalzung auf einen viel kleinern Teil des Diagramms beschränkt ist, so wird die Erscheinung alle Eigentümlichkeiten der retrograden Kondensation zeigen. Der Zusatz von Alkohol wird nur dann eine Aussalzung bewirken, wenn der Gehalt an Alkohol stark vorherrschend geworden ist; ferner wird von Anfang an die alkoholische Schicht ein stark überwiegendes Volumen einnehmen, während die salzhaltige Schicht durch ein Maximum geht, jedoch immer nur einen sehr beschränkten Raum einnimmt.

Endlich wird es bei einer wässerigen Lösung gewisser Salze von geringer aussalzender Wirkung, z. B. Kaliumchlorid, unmöglich sein, die Bildung von zwei flüssigen Schichten zu erzielen, auch nicht in gesättigten Lösungen; denn wir befinden uns hier in dem Gebiet der retrograden Erstarrung, wo das im Überschuss vorhandene Salz ungelöst neben der homogenen Lösung anwesend ist.

Folglich wird je nach der Löslichkeit und der aussalzenden Wirkung der untersuchten Salze ihr Zusatz zu einer Mischung von Wasser und Alkohol eine sehr verschiedene Wirkung haben. Entweder wirken sie so auf die negative Sättigungskurve, dass sie ganz als positive Kurve zum Vorschein kommt, und geben Anlass zur Bildung von zwei Schichten, deren Eigenschaften je nach der Temperatur der normalen, kritischen und retrograden Entmischung und retrograden Erstarrung entsprechen; oder es werden bei weniger wirksamen oder weniger löslichen Salzen einige Teile der negativen Kurve nicht mehr positiv werden können, so dass nur am äussersten Ende des Diagramms, wo die retrograde Entmischung stattfindet, die Aussalzung eintreten kann. Endlich wird bei den sehr wenig wirksamen Salzen gar keine Aussalzung mehr eintreten können, und das ganze Diagramm umfasst nur Fälle von retrograder Erstarrung (Löslichkeit in Lösungsmittelgemischen).

Die Möglichkeit in diesen verschiedenen Fällen, die Erscheinungen aus theoretischen Überlegungen vorhersagen zu können, scheint mir eine neue Stütze meiner Hypothese des negativen Ringes zu sein.

C. Gleichgewicht mit einer festen Phase.

29. Allgemeines.

Es ist bekannt, dass man Lösungen, die in bezug auf eine Flüssigkeit übersättigt sind, nicht erhalten kann; denn sobald die Sättigung erreicht ist, so zerfällt die Lösung in zwei flüssige Schichten (Rothmund). Das gleiche tritt ein, wenn ein dritter Körper anwesend ist; nie habe ich eine Lösung bemerken können, aus welcher sich im Augenblick, in dem der Sättigungszustand erreicht war, zwei flüssige Schichten nicht gebildet hätten.

Sehr häufig begegnet man dagegen dem Fall, dass eine Mischung von zwei Flüssigkeiten in bezug auf einen festen Körper übersättigt ist, genau so, wie bei der Übersättigung des Wassers mit einem Salz; aber hier geben die Verhältnisse oft Anlass zu Eigentümlichkeiten, welche viele Forscher zu Missverständnissen und falschen Erklärungen verleitet haben.

Es kann vorkommen, dass zwar die gesättigte Lösung homogen

bleibt, aber die übersättigte in zwei Schichten zerfällt; aber sobald aus irgend einem Grunde die Übersättigung aufhört, kristallisiert der gelöste Stoff plötzlich aus, und die Lösung wird wieder homogen. Derartige Fälle sind häufig von verschiedenen Beobachtern aufgefunden worden, und ich habe auch mehrere Beispiele dafür gefunden, z. B.:

Wasser + Alkohol + Natriumsulfat (B. R. de Bruyn),
Wasser + Aceton + Naphtalin (Cady),
Wasser + Phenol + Bernsteinsäure (Timmermans),
Wasser + Alkohol + Ammoniumnitrat (Fleckenstein),
Wasser + Alkohol + Magnesiumsulfat usw. (Frankenheim),
Wasser + Alkohol + $MgSO_4$ usw. (Lobry de Bruyn).

Eine andere Erscheinung, welche in gewissen Fällen Veranlassung zu Komplikationen geben kann, ist die Existenz von Verbindungen des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel; denn wenn eine solche Verbindung auskristallisiert, so wird dadurch eine Veränderung in der Zusammensetzung des Lösungsmittels herbeigeführt. Ferner können sich je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Additionsprodukte bilden, was eine Veränderung in den Gleichgewichtskurven der anwesenden festen und flüssigen Phasen mit sich bringt.

Man findet schöne Beispiele solcher Erscheinungen in den Untersuchungen von B. R. de Bruyn über das System: Wasser + Alkohol + Natriumsulfat und von Ketner über: Wasser + Alkohol + Kaliumcarbonat.

30. a. Cady: System Wasser + Alkohol + Naphtalin. Wie der Verfasser erwähnt, sind die für festes Naphtalin gesättigten Lösungen homogen, und nur durch Übersättigung der Lösungen in der Wärme kann man bei der Abkühlung die Bildung von zwei flüssigen Schichten veranlassen. Der Verfasser behauptet jedoch im Verlauf seiner Arbeit die Zusammensetzung von zwei Schichten zu geben, die im Gleichgewicht mit festem Naphtalin stehen; dies ist offenbar ein lapsus calami.

b. System Wasser + Phenol + Bernsteinsäure. Bei der Bestimmung der Sättigungskurve des Systems Wasser + Phenol, welches durch Zusatz von fester Bernsteinsäure homogen gemacht worden war, bin ich auf merkwürdige Fälle von für die Säure übersättigten Lösungen gestossen, die selbst bei tiefen Temperaturen homogen waren; wenn ich hierauf die Temperatur des Systems langsam sinken liess, so war es möglich, Temperaturen zu erreichen, die unter derjenigen lagen, bei welcher das Phenol hätte kristallisieren sollen; und ich war so zu homogenen Lösungen gekommen, die für die Säure übersättigt und für das Phenol unterkühlt sind. Als die Übersättigung aufhörte, kristallisierte die feste

Säure aus, und daher trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Dann kristallisierte ebenfalls das Phenol, die Temperatur stieg wieder, die zwei flüssigen Schichten wurden wieder mischbar, und man hatte schliesslich eine homogene Lösung, die an Säure gesättigt war, und im Gleichgewicht mit derselben ein Gemenge von Phenol und Säure in kristallisiertem Zustand.

c. System Wasser + Alkohol + Ammoniumnitrat. Fleckenstein, welcher dieses System untersuchte, bemerkte, dass beim Arbeiten mit einem Überschuss des Salzes und beim Erhöhen der Temperatur eine Lösung von 76·12% Alkohol bei 67·6° plötzlich in zwei Schichten zerfällt; erhitzt man weiter, so löst sich schliesslich das Salz vollständig auf. Wenn er hierauf die Temperatur langsam abnehmen liess, so beobachtete er, dass das Salz nicht auskristallisierte und bei 67·6° die Lösung nicht homogen wurde; und dass erst bei einer tiefern Temperatur, welche bei der Wiederholung des gleichen Versuches verschieden war, der Überschuss an Salz plötzlich auskristallisiert, und die Lösung homogen wird. Der Verfasser deutet dies Resultat so, dass die Konzentration des Salzes keinen Einfluss auf die Temperatur der Schichtenbildung hat, da diese immer bei 67·6° stattfindet.

Um diese auffallende Anomalie zu verstehen, muss man sich klar werden, dass man sich hier in einem Punkt der untern Sättigungskurve der Mischung Wasser + Alkohol befindet; je mehr man Ammoniumnitrat, welches in Alkohol wenig löslich ist, zusetzt, umso tiefer sinkt die Sättigungstemperatur, bis 67.6°, bei welcher Temperatur die Sättigung für das Salz erreicht ist. Wenn man aber die Lösung in die Wärme übersättigt und dann sich abkühlen lässt, so kristallisiert das überschüssige Salz nicht aus, und seine Konzentration ist dann ausreichend, um eine Trennung in zwei Schichten auch unterhalb 67·6° zu bewirken. Man gelangt endlich zu einer ganz unbestimmten Temperatur, bei der die Übersättigung aufhört; dann kristallisiert das Salz aus, und die Lösung wird natürlich homogen.

31. d. Eine andere Bemerkung kann über die Untersuchungen von Frankenstein gemacht werden; dieser Forscher beobachtete, dass, wenn man zu einer konzentrierten wässerigen Lösung verschiedener Salze [$MnSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $MgCrO_4$, NH_4Cl usw.] plötzlich einen Überschuss von Alkohol zusetzt, sich im Innern der Lösung Tröpfchen bilden, welche einige Zeit bestehen, um schliesslich zu kristallisieren. Ostwald[1]) scheint bei der Besprechung dieser Versuche an-

[1]) „Ebenso scheint die Ausscheidung des Unlöslichen aus Flüssigkeiten zunächst immer in Tropfenform, also im Zustande einer überkalteten Flüssigkeit stattzufinden": Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, **1041** (1891).

zunehmen, dass die so gebildeten flüssigen Tropfen aus reinem Salz zusammengesetzt sind, welches sich im überschmolzenen Zustande erhält, ohne zu kristallisieren. Er vergleicht sie mit andern Niederschlägen, welche im Augenblick ihrer Entstehung amorph sind und allmählich in den kristallisierten Zustand übergehen.

Es scheint mir klar, dass die sich in diesem Fall abscheidenden flüssigen Tröpfchen einfach aus einer konzentrierten Lösung des Salzes in einer Mischung von Wasser und Alkohol gebildet sind; diese Lösung ist im Augenblick ihrer Entstehung übersättigt an dem Salz, welches wegen des Mangels an Keimen nicht kristallisiert. Nach einiger Zeit tritt die Kristallisation ein, dadurch wird die Lösung weniger konzentriert, und die Existenz von zwei flüssigen Schichten ist nicht mehr möglich; von da an steht die homogen gewordene Lösung im Gleichgewicht mit den Kristallen des Salzes. Für das Natriumsulfat ist diese Erklärung sicher bestätigt worden durch die Versuche von B. R. de Bruyn.

e. Lobry de Bruyn ist bei seinen Untersuchungen über die Löslichkeit von hydratisierten Salzen in Methyl- und Äthylalkohol auf Anomalien gestossen, welche ebenfalls auf der Bildung von zwei flüssigen Schichten beruhen. Er beobachtete, dass die kristallwasserhaltigen Sulfate von *Mg, Ni, CO* und *Zn* und die kristallwasserhaltigen Chloride von *Ba* und *Sr* ein ausgeprägtes Minimum der Löslichkeit bei einem Alkoholgehalt von 90, bzw. 60% zeigen. Seine numerischen Daten sind z. B. in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, 3. Aufl., S. 587, angeführt. Zur Erklärung seiner Versuche nimmt der Verf. die Existenz eines Hydrates des Alkohols mit drei Molekeln Kristallwasser an, dessen Fähigkeit zur Auflösung derjenigen eines jeden der beiden reinen Lösungsmittel nachstehen soll.

Nach einigen Versuchen, die ich ausgeführt habe, scheint mir, dass die Erscheinung anders erklärt werden muss. Ich habe bemerkt, dass konzentrierte Lösungen von wasserfreiem Kupfersulfat in 40%igem *n*-Propylalkohol zwei Schichten bilden, deren eine sehr reich an Salz und von sehr geringem Umfang ist, so dass sie leicht zu übersehen ist. Bei der Wiederholung der Beobachtung mit andern Sulfaten und mit niedrigern Alkoholen bin ich immer zu dem gleichen Ergebnis gekommen. Es scheint mir daher sehr wahrscheinlich, dass die Beobachtungen von de Bruyn durch das Auftreten einer derartigen Schicht beeinflusst worden sind. Da die viel Salz enthaltende Schicht von sehr geringem Umfang ist, so kann es sein, dass sie sich der Beobachtung entzog, und dass nur die alkoholische Schicht analysiert wurde.

Ich glaube daher, dass es angezeigt wäre, diese Bestimmungen aus

den Löslichkeitstabellen zu streichen; eine sehr sorgfältige Untersuchung der Löslichkeitskurven der verschiedenen möglichen Hydrate und der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden flüssigen Schichten kann allein einen definitiven Aufschluss über die Ursache dieser Erscheinungen geben.

D. Allgemeines.

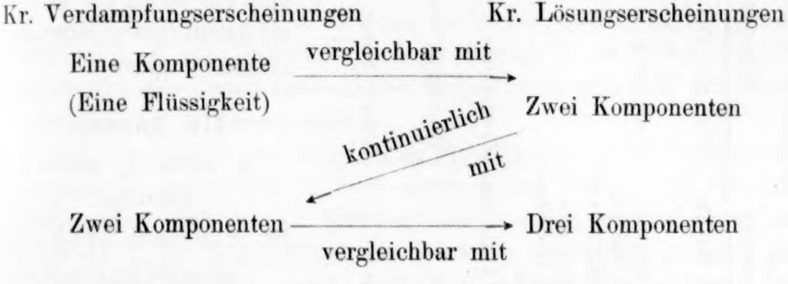
32. Erklärung des Parallelismus zwischen den kritischen Verdampfungs- und Lösungserscheinungen durch die Kontinuität zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichtserscheinungen zwischen den Phasen im System 40% Wasser + 60% Äther beobachtet man bei gewöhnlicher Temperatur die Existenz von zwei flüssigen Schichten; einer untern, die einen Überschuss an Wasser, und einer obern, die einen Überschuss an Äther enthält, und ferner einer ebenfalls einen Überschuss an Äther enthaltenden dampfförmigen Schicht. Bei Erhöhung der Temperatur wird man endlich bei 200° die kr. V. T. (a) zwischen der ätherischen Schicht und dem Dampf erreichen (Kuenen)[1]. Von dieser Temperatur an werden nur mehr zwei Schichten vorhanden sein, eine wässerige Flüssigkeit und eine dampfförmige Phase, welche zum grössten Teil aus Äther besteht. Für diese beiden Phasen muss es dann eine zweite kr. V. T. (b) geben, bei welcher das ganze homogen wird (Fig. 7).

Betrachten wir jetzt den Einfluss, welchen die Anwesenheit eines dritten, wenig flüchtigen und in beiden Lösungsmitteln löslichen Stoffes, wie z. B. Kadmiumjodid, auf diese zwei kr. T. ausübt. Ein Zusatz von CdJ_2 in geringer Menge wird offenbar nur einen untergeordneten Einfluss auf den allgemeinen Charakter der Erscheinung ausüben; dagegen ist es bei einer hohen Konzentration an CdJ_2 möglich, Systeme herzustellen, bei denen die kr. L. T. (c) für die wässerige und die ätherische Schicht bei Zimmertemperatur liegt, und erst weit oberhalb derselben wird die kr. V. T. der homogenen Lösung liegen. Wir haben also hier eine sehr merkwürdige Erscheinung, da wir von einer kr. V. T. zwischen der wässerigen Schicht und dem ätherhaltigen Dampf ausgegangen und schliesslich ohne Sprung zu einer entsprechenden kr. L. T. gelangt sind. Wir beobachten also bei diesem System eine vollkommene Kontinuität zwischen kr. Lösungs- und kr. Verdampfungserscheinungen, welche daher kommt, dass es ohne sprungweise Änderung möglich ist, die ätherische Schicht vom flüssigen in den gasför-

[1]) Kuenen und Robson, Diese Zeitschr. **28**, 361 (1899).

migen Zustand überzuführen. Dieser Versuch könnte natürlich mit einer grossen Anzahl anderer ternärer Systeme wiederholt werden und scheint mir wichtig, weil er eine Erklärung gibt für den weitgehenden Parallelismus zwischen den kritischen Verdampfungs- und den kritischen Lösungserscheinungen. Ich glaube daher, im Gegensatz zu der von Kuenen[1]) vertretenen Auffassung, dass ihre Ähnlichkeit nicht einer zufälligen Ursache zuzuschreiben ist, sondern dass ein tiefergehender Unterschied zwischen ihnen nicht besteht, da wir auf einem stetigen Wege von der einen zu der andern gelangen können.



33. Bemerkungen über die Nomenklatur.

Das Vorausgehende zeigt, dass die kritischen Lösungserscheinungen bei ternären Systemen ziemlich kompliziert sind. Da sie von den verschiedenen Forschern von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht wurden, so hat jeder den beobachteten Erscheinungen verschiedene mehr oder weniger passend gewählte Namen gegeben, so dass die Lektüre der verschiedenen Arbeiten durch den Mangel an Übereinstimmung in der Nomenklatur erschwert wird. Ich habe es deshalb für zweckmässig gehalten, in der untenstehenden Tabelle die wichtigsten verwendeten Bezeichnungen zusammenzustellen, so dass die Übereinstimmung in der Bedeutung zum Vorschein kommt.

Es bestehen hauptsächlich zwei Nomenklaturen: diejenige von Schreinemakers und andern holländischen Forschern, welche der Hauptsache nach dem Beispiel von van der Waals[2]) für die analogen Erscheinungen der kr. Verdampfungstemperatur der Lösungen zweier Komponenten gefolgt sind, ferner diejenige von Bancroft[3]) und seinen amerikanischen Fachgenossen, welche eine rein empirische Nomenklatur erfunden haben. Für die Mischungen von zwei Gasen ist eine sehr

[1]) Verflüssigung von Gasgemischen S. 149, Anmkg.
[2]) Nach Kuenen, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen 1906.
[3]) Namentlich in der Abhandlung von Snell.

	Kritische Verdampfungstemperatur		Kritische Lösungstemperatur		
	Duhem und *Caubet*	*v. d. Waals* und *Kuenen*	*Schreinemakers*	*Bancroft*	*Timmermans*
1.	Kondensationspunkte	Sättigungspunkte	Konjugierte Punkte	Conjugate Points	Konjugierte Punkte
2.	Grenzlinie	Sättigungskurve	Grenzkurve	—	Sättigungskurve
3.	Kritischer Verdampfungspunkt	Wende- oder Faltenpunkt	Punkt der kritischen Lösungen oder kritischer Mischungspunkt	Crest-Point	Kritischer Lösungspunkt
4.	Punkt der maximalen Abszissen	Punkt des kritischen Kontakts	Maximalpunkt oder Punkt der kritischen Temperatur	—	Maximal-Sättigungspunkt
5.	Kritische Linie	Wendelinie	Kurve der kritischen Lösungen	Crest-Curve	Kritische Linie
6.	—	—	—	Boundary-Curve	Grenzkurve
7.	—	Kritischer Endpunkt	—	—	Krit. Lösungsendpunkt
8.	—	—	—	Dineric Space	Entmischungsfläche
9.	—	Gegend der retrograden Erstarrung	—	—	Löslichkeitsfläche

logische und vollständige Nomenklatur von Duhem und Caubet[1]) vorgeschlagen worden. Ich habe es für das richtigste gehalten, diese Namen so genau als möglich auf die entsprechenden Erscheinungen der kr. L. T. zu übertragen, und bin so zu der in dieser Arbeit verwendeten Nomenklatur gelangt.

III. Anhang.

A. Optische Eigenschaften.

34. Kritische Trübung.

Arbeitet man mit Lösungen von kritischer Konzentration, und geht man von einer über der kr. L. T. liegenden Temperatur aus, so gelangt man beim Sinken der Temperatur vor der plötzlichen Trennung in zwei Schichten in ein Gebiet, in welchem die Lösung eine charakteristische blaue Opaleszenz zeigt, über die von Rothmund zuerst Genaueres angegeben worden ist.

Ich habe die bekannten Erscheinungen wieder beobachtet und auch einige neue Beobachtungen hierüber gemacht, die sich in dem Satz zusammenfassen

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 257 (1901).

lassen, dass die kr. Trübung eines der besten Anzeichen für die Nähe des kritischen Punktes ist.

Die kr. Trübung folgt der kr. T. nach, welche Verschiebung die letztere auch unter der Einwirkung einer dritten Komponente erfahren mag. Das ist z. B. der Fall bei einer Mischung von Wasser + Phenol + Bernsteinsäure, deren kr. L. T. auf 0° herabgesetzt ist; die bei der letztern Temperatur beobachtete kr. Trübung bleibt jedoch ebenso deutlich wie bei 65°; ebenso beim System Wasser + *n*-Buttersäure + Naphtalin, mag es bei 0° oder bei 100° untersucht werden.

Auch kann man die kr. Trübung beobachten bei Flüssigkeitspaaren, deren kr. L. T. der Beobachtung nicht zugänglich ist, wenn man dieselbe durch den Zusatz eines dritten Stoffes herabsetzt, z. B. für Wasser + Benzaldehyd + Kadmiumjodid.

Bei den vollkommen mischbaren Flüssigkeiten, deren negative Sättigungskurve unter dem Einfluss eines dritten Stoffes zum Vorschein kommt, zeigt sich die kr. Trübung sehr deutlich an der obern und untern kr. L. T. Die Erscheinung ist noch merkwürdiger, wenn man eine Lösung herstellt, deren Konzentration an gelöstem festen Stoff nahezu ausreichend ist, um zwei flüssige Schichten zum Vorschein zu bringen. Die kritische Trübung, welche über die kr. T. hinaus wahrnehmbar ist, bleibt noch bei einem Punkt bestehen, bei dem erst eine kleine Erhöhung der Konzentration des festen Körpers die Sättigungskurve zum Vorschein bringen würde. Beispiel: Bei einer 30%igen Lösung von Pyridin in Wasser lässt ein Zusatz von Kaliumcarbonat die Sättigungskurve bei etwa 50° zum Vorschein kommen. Fügt man eine Spur des Gemisches der Lösungsmittel hinzu, so dass die Sättigungskurve vollständig verschwindet, so bleibt die kritische Trübung allein übrig und ist sehr schön in der Nähe von 50° zu beobachten; beim Erwärmen und Abkühlen verschwindet sie. Diese Erscheinung scheint mir eine neue Stütze für meine Auffassung des Verhaltens der mischbaren Flüssigkeiten zu sein.

Ich habe auch beobachtet, dass in vielen Fällen, in denen die dritte Komponente ein Salz ist, die kritische Trübung ganz oder teilweise verschwunden ist. Die Konzentration des Salzes spielt natürlich eine grosse Rolle; doch sind deutliche Ausnahmen von dieser Regel gefunden worden, und nur eine systematische Untersuchung kann die Frage aufklären. Da die Aussalzung von mischbaren Flüssigkeiten nur unter dem Einfluss von Salzen in hoher Konzentration stattfindet, so ist die kr. Trübung in der Mehrzahl der Fälle verschwunden; und dadurch erklärt es sich, dass diese Erscheinung fast nie in den zahl-

reichen diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen angegeben worden ist.

35. Brechungsexponent.

In bezug auf den Meniskus zwischen den zwei flüssigen Schichten zeigen sich die gleichen Erscheinungen wie bei den Systemen von zwei Komponenten. Die Sichtbarkeit des Meniskus hängt hauptsächlich ab von dem Unterschied der Brechungsindizes der anwesenden Schichten; und daher ist er in einigen Fällen kaum sichtbar, und nur die suspendierten Staubteilchen, die sich an der Trennungsfläche ansammeln, machen es möglich, sich von seinem Vorhandensein zu überzeugen. Ein sehr typisches Beispiel dafür findet man bei dem System Wasser + *n*-Propylalkohol + Magnesiumsulfat.

Diese Erscheinung gibt die Aufklärung für eine eigentümliche Beobachtung von B. R. de Bruyn: Bei den Lösungen Wasser + Äthylalkohol + Ammoniumsulfat mit 26—41% Alkohol trennen sich gewisse ternäre Mischungen, die bei gewöhnlicher Temperatur homogen sind, sowohl in der Wärme als in der Kälte in zwei flüssige Schichten; die Sorgfalt, mit der diese aus dem Laboratorium von Schreinemakers hervorgegangene Arbeit ausgeführt ist, lässt keinen Zweifel über die Richtigkeit der numerischen Daten. Bei der Wiederholung dieser Beobachtungen habe ich bemerkt, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit zwei Schichten bildet; aber ihre Dichten sind so wenig verschieden, dass die Trennung erst nach ziemlich langer Zeit vollständig wird; der Brechungsexponent ist für die beiden Schichten gleich, so dass der sich sehr langsam bildende Meniskus nur dann sichtbar wird, wenn einige suspendierte Teilchen sich an ihm festsetzen. Bei höherer und tieferer Temperatur jedoch sind die optischen Eigenschaften und die Dichte sehr deutlich verschieden.

B. Anwendungen.

36. Wissenschaftliche Anwendungen.

Die im Verlauf meiner Arbeit beschriebenen Erscheinungen haben sich in vielen Fällen zu wissenschaftlichen und technischen Zwecken verwenden lassen, und die Kenntnis ihrer Gesetze wird, wie ich hoffe, die Entdeckung neuer Anwendungen erleichtern.

Vom theoretischen Standpunkt gibt die Veränderung der kr. L. T. wie alle andern Eigenschaften, bei denen die Konzentration und die Temperatur durch ein allgemeines Gesetz miteinander verbunden sind, Aufschluss über die Löslichkeit der festen Körper oder ihr Molekular-

gewicht in Mischungen von zwei Flüssigkeiten. Ostwald hat diesen Gedanken bereits ausgesprochen bei der unter seiner Leitung ausgeführten Arbeit von Pfeiffer.

Aber unter den gewöhnlichen Umständen haben die klassischen Methoden sehr grosse Vorzüge, und so wird unsere Methode ebenso wie alle andern, bei welchen es sich um ternäre Systeme handelt [Nernst, Tolloczko[1])], mehr einen theoretisch interessanten Fall, als eine Methode von praktischer Bedeutung darstellen.

Dagegen hat die Arbeit schon das Ergebnis gehabt, dazu beizutragen, dass aus der Literatur einige der zahlreichen Additionsprodukte entfernt werden, deren Existenz man angenommen hat, um gewisse bei den Mischungen von Flüssigkeiten beobachtete Eigentümlichkeiten zu erklären. Bei den ternären Gemischen im besondern ist die Existenz der von Lescoeur und J. Traube angenommenen Alkoholhydrate und der von L. Henry angegebenen Hydrate der Amine nicht nachgewiesen. Ich will nicht behaupten, dass gewisse mehr oder weniger beständige Additionsprodukte in diesen verschiedenen Fällen nicht bestehen können, sondern nur, dass die verwendete Methode unzureichend ist, um die Existenz des einen oder andern Hydrates von bestimmter Zusammensetzung zu beweisen.

37. Die Methode von L. Crismer[2]).

Die wichtigste wissenschaftliche Anwendung ist die Methode der Prüfung der Reinheit von Flüssigkeiten, welche mit Recht unter dem Namen der Methode von Crismer bekannt ist. Denn wenn sie auch schon vor langer Zeit von Duclaux angedeutet, von Tuchschmidt angewendet und von Pictet[3]) für die kr. V. T. vorgeschlagen worden ist, hat doch Crismer das Verdienst, sie zuerst systematisch durchgearbeitet zu haben.

Die Methode besteht im wesentlichen darin, dass man für jede der auf ihre Reinheit zu prüfenden Flüssigkeiten eine andere Flüssigkeit sucht, welche mit der ersten eine leicht erreichbare kr. L. T. hat; man fraktioniert hierauf die zu untersuchende Flüssigkeit gewöhnlich durch Destillation und bestimmt die kr. L. T. jeder Fraktion mit der zweiten Flüssigkeit. Der untersuchte Stoff ist nur dann rein, wenn die so er-

---

[1]) Diese Zeitschr. **20,** 390 (1895).

[2]) Bulletin de l'Académie Royale de Belgique **30,** **97** (1895). — Bulletin de l'Association Belge des Chimistes **9,** **145** (1895); **10,** 312 (1896); **18,** 1 (1904) und **20,** 294 (1906). — Compt. rend. du Congrès de Chimie et de Pharmacie de Liège 1905.

[3]) Pictet und Altschul, Diese Zeitschr. **16,** **26** (1895).

mittelten verschiedenen kr. L. T. vom Anfang bis zum Ende der Fraktionierung den gleichen Wert haben.

Es kann hier nicht näher auf die Genauigkeit und Einfachheit der Methode eingegangen werden; sie geht zur Genüge aus meiner Arbeit hervor, und im experimentellen Teil derselben ist näher angegeben, von wie grossem Werte sie für mich gewesen ist. Folgende Bemerkungen hierüber mögen genügen. Vor allem ist die Methode auf sehr zahlreiche Fälle anwendbar, wovon man sich durch Zusammenstellung der bis jetzt bekannten kr. L. T. leicht überzeugen kann[1]; ferner ist die Methode bei technischen Prüfungen anwendbar, wie aus den von v. Asborth bestätigten Untersuchungen von Crismer über die Reinheit der Butter, Öle und Fette und der längst vergessenen ähnlichen Versuche von Valenta hervorgeht. Dagegen kann ich die Anwendung der Methode gar nicht empfehlen, wenn die eine der Flüssigkeiten durch eine Lösung ersetzt werden muss (Bestimmung des Ammoniaks durch eine wässerige Lösung von Kaliumcarbonat nach Newth). Denn in diesen Fällen erhält man nur dann zuverlässige Resultate, wenn man mit der peinlichsten Sorgfalt arbeitet; die sehr schwer zu vermeidenden kleinsten Schwankungen der Konzentration der dritten Komponente geben gerade infolge der Genauigkeit der Methode Veranlassung zu ausserordentlichen Veränderungen der kr. L. T. Ausserdem verschwindet infolge der Notwendigkeit, Wägungen auszuführen, einer der Hauptvorzüge der Methode.

38. Technische Anwendungen.

In der Laboratoriumstechnik und in der Grossindustrie wird von dem Verfahren der Aussalzung vielfach Gebrauch gemacht.

Dagegen wird die Mischbarkeit von wenig löslichen Flüssigkeiten unter der Einwirkung eines dritten festen Bestandteils bis jetzt noch wenig benutzt, und es scheint, dass in dieser Richtung noch wichtige Fortschritte gemacht werden können. Von den interessanten Anwendungen dieses Prinzipes, auf die ich hingewiesen worden bin, möchte ich die zwei folgenden anführen:

In der organischen Chemie findet man häufig, dass gewisse Reaktionen sehr langsam verlaufen, weil die betreffenden Flüssigkeiten wenig ineinander löslich sind. Man begegnet dieser Schwierigkeit meistens dadurch, dass man die Mischung lange Zeit umrührt, um dadurch die Berührungsfläche zu vergrössern, oder eine dritte Flüssigkeit zusetzt, welche das Ganze homogen macht. Leider ist aber in dem letztern Falle der dritte Stoff im Verlauf der Reaktion häufig schwierig zu entfernen; es scheint mir in diesem Fall vorteilhaft, die Flüssigkeit durch

[1] S. J. Timmermans, Bulletin de la Société chimique de Belgique, **20**, Dez. 1906.

einen festen Stoff zu ersetzen, der chemisch indifferent ist, aber die Rolle eines Katalysators spielt, indem er die gegenseitige Löslichkeit der betreffenden Flüssigkeiten vermehrt. Dieser feste Stoff wird dann offenbar leichter aus der Lösung zu entfernen sein als eine Flüssigkeit.

Die Phenole haben trotz ihrer starken desinfizierenden Eigenschaften nicht eine vollkommene Wirksamkeit, da sie in Wasser nur wenig löslich sind. Dammann hat ein Patent genommen für das Mischbarmachen von Teerölen mit Wasser durch einfachen Zusatz von Seife, welche in der Lösung selbst durch Verseifung eines Fettes hergestellt wird. Dieses früher unerklärt gebliebene Verfahren lässt sich verstehen auf Grund meiner Versuche über das System Wasser + Phenol + Natriumoleat.

Zweifellos gibt es noch viele ähnliche Anwendungen in der Industrie; ich würde mich freuen, wenn mir alle ähnlichen Fälle oder solche, in denen ein analoges Verfahren von Vorteil sein kann, mitgeteilt würden.

B. Experimenteller Teil.

I. Methoden.

39. a. Im allgemeinen (Fig. 10).

Bei allen Untersuchungen über die kr. L. T. ternärer Mischungen müssen wir zwei Hauptgrössen kennen: die Temperatur des Versuches und die Zusammensetzung der studierten Lösung.

Es gibt dafür verschiedene Methoden; die einen sind synthetisch, die andern analytisch; alle stammen von den entsprechenden Methoden, welche von Alexejeff ausgeführt wurden, bei der Untersuchung der kr. L. T. binärer Mischungen; eine jede derselben wird am besten durch ein spezielles Diagramm dargestellt. Alle können aus einem allgemeinen Falle abgeleitet werden.

Diese allgemeine Methode bestände darin, dass man sukzessive Analysen jeder Phase aller möglichen ternären Systeme bei allen Temperaturen macht. Bei dieser Untersuchungsmethode erhält man ein räumliches Diagramm, von dem alle andern nur Querschnitte sind. Dieses Diagramm hat die Gestalt eines geraden Prismas, welches ein gleichseitiges Dreieck zur Grundfläche hat. Jede der senkrechten Seitenlinien stellt die verschiedenen Zustände einer reinen Komponente bei allen Temperaturen vor. Die senkrechten Seitenflächen stellen die Gleichgewichtszustände der binären Systeme bei verschiedenen Temperaturen vor. Endlich die Punkte im Innern des Prismas geben die Gleichge-

wichtszustände der ternären Systeme bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Schreinemakers ist der einzige Forscher, welcher von dieser langwierigen, aber sehr vollständigen Methode Gebrauch gemacht hat; auch das räumliche Diagramm ist in vielen Fällen so kompliziert, dass es dem Verständnis Schwierigkeiten macht.

Ein anderes Diagramm von Schreinemakers für dieselben Phänomene gibt einzeln in zwei Figuren einerseits die Gleichgewichte zwischen *A* und *B*, unter Vernachlässigung von *C*, anderseits zwischen *A* und *C*, unter Vernachlässigung von *B* wieder. Auch diese Darstellungsweise stellt an die Vorstellungsgabe zu grosse Ansprüche.

Beispiel: System Äthylencyanid + Wasser + $NaCl$[1]).

b. Analytische Methode bei konstanter Temperatur.

Man bereitet mehrere Lösungen der drei Komponenten und lässt für jeden derselben bei bestimmter Temperatur zwischen den Phasen Gleichgewicht eintreten; sodann analysiert man die verschiedenen Phasen einzeln.

Die Ergebnisse sind auf dem Dreiecksdiagramm von Gibbs dargestellt, welches man als eine horizontale Schnittfläche des räumlichen Diagramms ansehen kann (Sektion a, b, c). Jedes Diagramm gibt also die verschiedenen Gleichgewichte bei einer bestimmten Temperatur wieder; anstatt jedoch so viele Diagramme als Temperaturen wiederzugeben, zieht man es vor, die Isothermen für verschiedene Temperaturen auf dieselbe Figur der Reihe nach zu projizieren, indem man die Temperatur daneben bemerkt.

Diese Methode wurde von Schreinemakers und Bancroft benutzt, sie ist jedoch nicht sehr viel einfacher, als die vorhergehende und gibt die Resultate unvollständig wieder, weil die erhaltenen Ergebnisse nicht hinreichen, um die Sättigungskurve einer bestimmten ternären Mischung bei verschiedenen Temperaturen zu zeichnen.

Beispiel: System Wasser + Äthylencyanid + $AgNO_3$ (Middelberg).

40. c. Synthetische Methode durch Zurückführen auf zwei Komponenten.

Nach dieser Methode geht man von einer Lösung von bestimmter Konzentration des dritten Körpers in einer der Flüssigkeiten aus, und man trägt nacheinander wachsende Mengen der zweiten Flüssigkeit ein, wobei man für jede Mischung die Sättigungstemperatur bestimmt.

Das ganze Diagramm kann als ein vertikaler Schnitt des räumlichen

---

[1]) Schreinemakers, Diese Zeitschr. **23**, 417 (1896).

Diagramms angesehen werden, wobei die einzelnen Schnittflächen sich in einer vertikalen Seitenlinie des Prismas schneiden (Sektion AA' f, g.). Alle Punkte auf einer Schnittfläche, welche etwa in der vertikalen Seitenlinie A liegt, stellen Mischungen vor, wo die relativen Verhältnisse zwischen den beiden andern Komponenten B und C konstant bleiben, während die Menge von A wechselt. Anstatt so viele Figuren zu zeichnen, als Lösungen von C in B untersucht wurden, projiziert man von neuem alle Sättigungskurven auf die Seitenfläche AB, auf welcher die Gleichgewichtskurven der reinen Mischung AB sich vorfinden.

Diese Methode gibt auch die Resultate sehr vollkommen wieder und macht die Analogie der kr. V. T. mit der kr. L. T. anschaulicher.

Beispiel: System Wasser + Anilin + Phenol[1]).

d. Synthetische Methode bei Auflösung der dritten Komponente in der Flüssigkeitsmischung.

Sie gibt direkt die Änderung der Sättigungstemperatur unter dem Einfluss der dritten Komponente.

Das ist die Methode, deren ich mich immer bedient habe, weil sie am direktesten die Versuchsergebnisse wiedergibt, wie ich sie angestrebt habe. Sie hat aber den Fehler, weder die Sättigungskurve einer bestimmten Lösung im zweiten Lösungsmittel anzuzeigen, noch die Zusammensetzung der Lösungen.

Das benutzte Diagramm ist im Prinzip ein Parallelschnitt des Prismas zur Seitenfläche BC (Sektion p, q, r, s); für alle Punkte dieser Fläche bleibt der Prozentgehalt an A derselbe, nur das Verhältnis $\frac{B}{C}$ wechselt. Die Konzentrationen beziehen sich auf $^0/_0$ in 100 g des Lösungsmittelgemisches. Auf meinem Diagramm habe ich stets Kurven gezeichnet, welche die Erhöhung der Sättigungstemperatur von Mischungen wiedergeben, wo für eine angegebene Konzentration von A das Verhältnis $\frac{B}{C}$ wechselt.

Beispiel: System Wasser + Phenol + Naphtalin (siehe Tabellen).

41. Berechnung der Versuche.

Auf den folgenden Seiten habe ich in Tabellen die numerischen Resultate meiner Versuche zusammengestellt. Die typischsten Fälle sind in passenden Diagrammen wiedergegeben.

Jedesmal, wenn es möglich war, habe ich neben meinen eigenen Versuchen diejenigen anderer Forscher angegeben, welche in der Regel recht gut mit den meinigen übereinstimmen.

---

[1]) Schreinemakers, Diese Zeitschr. **29**, 577 (1898).

Nur die verschiedenen möglichen Definitionen der Konzentration der binären Flüssigkeitsmischung scheinen eine eingehendere Diskussion zu erfordern. Ihre einfachste Definition ist diejenige nach Gewichtsprozenten. Schreinemakers hat jedoch die Konzentration immer in Molprozenten angegeben. Aber das sind nur fiktive Werte, denn bei der Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten ist das Molekulargewicht sehr schlecht bekannt und fast immer verschieden von dem des Dampfes. Anderseits kann man den Prozentgehalt an der dritten Komponente entweder durch das Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung ausdrücken, was das Phasengesetz besser hervortreten lässt; oder durch das Verhältnis zum Gewicht des Gemisches der beiden Lösungsmittel, eine Rechnungsart, die ich vorzugsweise angewendet habe; oder endlich durch das Verhältnis zu dem Gewicht nur eines der Lösungsmittel, was den Vergleich mit dem wahren kritischen Zustand deutlicher macht.

42. Apparate.

Bei der Mehrzahl meiner Versuche konnte ich in Anbetracht der geeigneten Auswahl der untersuchten Flüssigkeiten in offenen Röhren bei Atmosphärendruck arbeiten. Dadurch konnte ich die langwierige und zuweilen auch gefährliche Technik vermeiden, welche durch das Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren, das von Schreinemakers ausgeführt wurde, notwendig wird.

Nach einigen Vorversuchen bin ich bei dem beistehend abgebildeten Apparat geblieben (Fig. 11): Der Glasstopfen wird durch zwei Federn festgehalten, welche den Verschluss bewerkstelligen. Wenn der Dampfdruck im Innern grösser als der Atmosphärendruck wird, wirkt der Stopfen wie ein Sicherheitsventil; er hebt sich einen Augenblick, um die Dämpfe austreten zu lassen, aber gleich darauf nimmt der Druck ab, und die Feder schliesst den Apparat automatisch ab.

Dieser Apparat wurde mit einem Kautschukring an ein Thermometer befestigt und das Ganze in ein Bad von Wasser oder Glycerin gebracht, so dass das untere Ende der Röhre, welche die zu untersuchenden Stoffe enthält, neben die Thermometerkugel in gleicher Höhe mit derselben gestellt wurde, und dass die Röhre ungefähr 5 cm in das Bad eintauchte.

Zur Ausführung einer Versuchsreihe wird das Gefäss zuerst im leeren Zustande, dann mit 2 ccm des Lösungsmittels gewogen, dessen Zusammensetzung und Sättigungstemperatur bekannt sind. Hierauf setzt man den aufzulösenden Stoff in kleinen Partien zu, dessen Menge durch Differenz in einem kleinen Gläschen gewogen wird, und bestimmt jedesmal die Temperatur der Entmischung.

Arbeitet man bei Zimmertemperatur, so kann der Apparat eine kleine Vereinfachung erfahren. Man ersetzt den Glasstopfen durch einen solchen von Kautschuk, durch welchen ein kleines Thermometer gesteckt ist, dessen Kugel direkt in die Lösung taucht. Es ist unnötig, zur Erreichung des Gleichgewichtes in einem Bad zu arbeiten, da der Ausgleich der Temperatur mit der Umgebung sehr langsam vor sich geht. Schliesslich genügt es in diesem Falle gewöhnlich, zur Erhöhung der Temperatur die Handwärme zu verwenden, und zur Abkühlung das Gefäss in ein Glas mit Äther abwechselnd einzutauchen und herauszunehmen, dessen Verdampfung eine merkliche Temperaturerniedrigung erzeugt. Auf diese Weise werden die Bestimmungen, ohne an Genauigkeit zu verlieren, ausserordentlich schnell ausführbar.

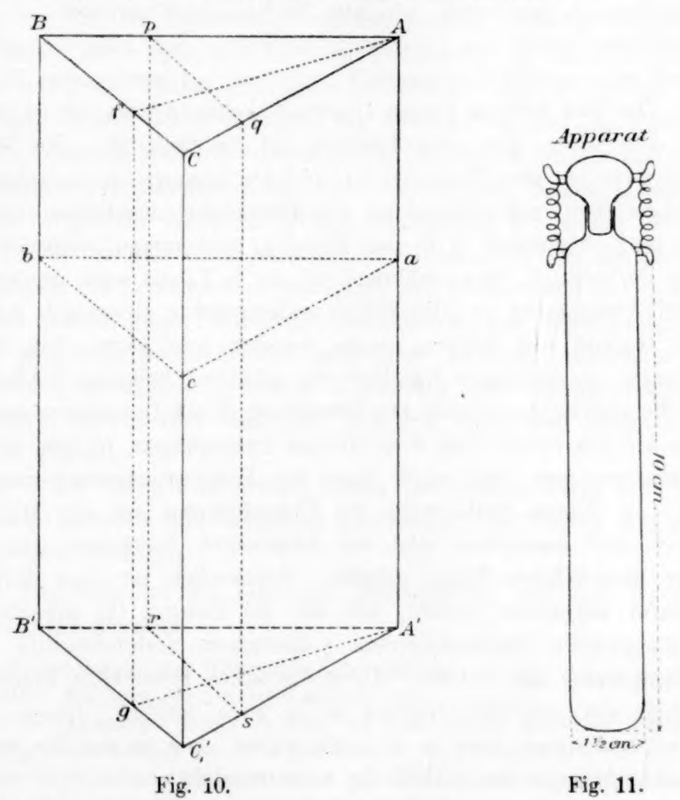


Fig. 10. Fig. 11.

43. Fehlerquellen.

Die möglichen Fehler sind zweierlei Art: Die einen beziehen sich auf die Bestimmung der Konzentration der Lösungen, die andern auf diejenige der Sättigungstemperatur.

Das Lösungsmittel wird auf Milligramme, die aufzulösende Substanz auf $^1/_{10}$ Milligramm gewogen; die Fehler überstiegen also nie 1 %. Eine sehr grosse Genauigkeit würde unmöglich sein, einerseits wegen der Verdampfung des Lösungsmittels, wenn man nahe dem Siedepunkt desselben arbeitet, anderseits wegen der Hygroskopizität der untersuchten Stoffe. Man kann die Grösse dieser Fehler nicht von vornherein abschätzen. Meine Versuche zeigen, dass ihr Einfluss zu vernachlässigen ist. Denn trotz des ausserordentlich grossen Einflusses der Konzentratien auf die Sättigungstemperatur liefert die Wiederholung der Versuche mit der gleichen Lösung Resultate, die auf $^1/_{10}{}^0$ übereinstimmen; ausserdem zeigt die grosse Regelmässigkeit der erhaltenen Resultate, dass diese Fehlerquelle, deren Stärke bei jedem Versuch eine andere ist, nur einen geringen Einfluss ausüben kann.

Zweitens kommt die Temperatur in Frage. Ich habe sie auf $^1/_{10}{}^0$ bestimmt mit von der Reichsanstalt geprüften, $^1/_5{}^0$ anzeigenden Thermometern. Das Bad gibt zu keinen Ungenauigkeiten Anlass; ob es gerührt wurde oder nicht, war ohne Einfluss auf die Resultate. Das Gleichgewicht zwischen dem Thermometer und der Lösung war in Anbetracht der Langsamkeit, mit welcher ich die Temperatur des Bades sich verändern liess (höchstens 1° in der Minute), vollkommen hergestellt.

Es ist bekannt, dass, während die kr. L. T. mit sehr grosser Genauigkeit bestimmbar ist, die Sättigungstemperatur ausserhalb der kritischen Gegend nur schwer genau messbar sein kann. Um immer miteinander vergleichbare Resultate zu erhalten, habe ich schliesslich immer die gleiche Anordnung zur Ermittlung dieser Temperatur gewählt. Erstens bin ich immer von dem Gebiete ausgegangen, in dem die Lösung homogen war, um mich dann der Entmischungstemperatur zu nähern. In diesem Falle wird die Übersättigung auf ein Minimum reduziert, und ausserdem sind die Ablesungen deutlicher, als wenn man im umgekehrten Sinne arbeitet. Schliesslich ist dann diejenige Temperatur abgelesen worden, bei der die Lösung für die Strahlen eines leuchtenden Bunsenbrenners vollkommen undurchsichtig wird; diese Temperatur fällt mit der wahren kritischen Temperatur zusammen. Ausserhalb der kritischen Gegend ist es auch möglich, diesen Punkt genau zu bestimmen, aber es ist nicht sicher, dass er mit der wahren Entmischungstemperatur vollständig zusammenfällt.

Da eine grössere Genauigkeit, als ich sie erreicht habe, für meinen Zweck nicht erforderlich war, habe ich geglaubt, auf überflüssige Vorsichtsmassregeln verzichten zu können; denn durch die Einfachheit der Methode wird ihre praktische Brauchbarkeit bedeutend erhöht.

44. Untersuchte Substanzen.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Stoffe haben mich verschiedene theoretische und praktische Überlegungen geleitet. Ich habe in erster Linie versucht, eine Auswahl von Flüssigkeitspaaren zu finden, welche die verschiedensten möglichen Typen von Sättigungskurven aufweisen und eine verschiedene chemische Zusammensetzung zeigen. Ferner habe ich möglichst leicht zugängliche und in grossen Mengen in reinem Zustand zu erhaltende Substanzen gesucht, deren kr. L. T., Schmelz- und Siedepunkt nicht über die Grenzen der leicht erreichbaren Temperaturen hinausgehen. Wenn ich trotz meiner Versuche einige Typen von Flüssigkeitsgemischen nicht studiert habe, so kommt das daher, dass bestimmte Sättigungskurven nur von einer sehr begrenzten Anzahl von Stoffen repräsentiert werden (untere kritische Temperatur, geschlossene Sättigungskurve, kritische Temperatur im unterkühlten Zustande); anderseits Flüssigkeitspaare, bei denen Wasser nicht den einen Bestandteil bildet, häufig schwierig zu untersuchen sind, entweder infolge der Hygroskopizität der Bestandteile (die ersten Glieder der homologen Reihen von Alkoholen, Ketonen, Säuren und Nitrilen), oder im Gegenteil wegen der schon zu grossen Ähnlichkeit der beiden Lösungsmittel, welche das Aufsuchen eines dritten Stoffes erschwert, der gewissen Bedingungen der Löslichkeit entsprechen soll (Nitrobenzol + Hexan).

Die untersuchten Flüssigkeiten stammten von Kahlbaum, sie wurden sorgfältig gereinigt und getrocknet und bei Ausschluss von Licht und Feuchtigkeit in einem Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Sie wurden auf ihre Reinheit nach der Methode von Crismer geprüft.

Die Stoffe, die ich als dritten Zusatz verwendete, waren rein, wenn nötig umkristallisiert und sorgfältig getrocknet; den Salzen wurde das Kristallwasser entzogen.

Im folgenden ist die Liste der Flüssigkeiten mit dem Nachweis ihrer Reinheit gegeben.

Wasser: Reines destilliertes Wasser des Laboratoriums.

Äthylalkohol: Absoluter Alkohol des Laboratoriums.

Normaler Propylalkohol: Reines Produkt von Kahlbaum; mit einer bestimmten wässerigen *KCl*-Lösung, gibt eine konstante kr. L. T. von 13°.

Sekundärer Butylalkohol: Reines Produkt von Kahlbaum; dreimal fraktioniert; bei der dritten Destillation bleibt die kr. L. T. der verschiedenen Fraktionen mit Wasser konstant bei 113·7°.

Tertiärer Butylalkohol: Reines Produkt von Kahlbaum; nach vier fraktionierten Kristallisationen hat er einen unveränderlichen Schmelzpunkt von 21° (statt 25°).

Äthyläther: Reines Produkt des Laboratoriums; über *Na* abdestilliert.

Aceton: Reines Produkt (aus Bisulfit) von Kahlbaum; auf Kupfersulfat entwässert.

Normale Buttersäure: Reines Produkt von Kahlbaum; auf $CaCl_2$ entwässert und destilliert; kr. L. T. der extremen Fraktionen: — 1·5° und — 3·3° (ich arbeite mit der mittlern Fraktion; kr. L. T. = — 2·3°).

Acetonitril: Reines Produkt von Kahlbaum.

Äthylencyanid: Reines Produkt auf P_2O_5 aufbewahrt, enthält noch Feuchtigkeit; kr. L. T. = 54·0 (nach Schreinemakers 55°).

Triäthylamin: Reines Produkt von Kahlbaum; auf Na entwässert und destilliert; kr. L. T. der extremen Fraktionen: 18·4° und 22° (ich arbeite mit der mittlern Fraktion; kr. L. T. = 19·1°).

Pyridin: Reines Produkt des Laboratoriums; ein Liter destilliert zwischen 116—117°.

Phenol: Reines Produkt von Kahlbaum; färbt sich nicht am Licht. Die verschiedenen Fraktionen geben eine konstante kr. L. T. bei 65·3°.

Benzaldehyd: Reines Produkt von Kahlbaum; schnell oxydierbar an der Luft.

Nitrobenzol: Reines Produkt von Kahlbaum; die verschiedenen Fraktionen geben mit Hexan eine konstante kr. L. T. bei 19·2°.

p-Nitrophenol: Reines Produkt des Laboratoriums; nach einer Kristallisation ergibt sich die nämliche kr. L. T. als vorher (90·3°).

Nitromethan: Reines Produkt des Laboratoriums; fraktioniert destilliert.

Hexan: Reines Produkt von Kahlbaum, auf Na entwässert; liefert mit Nitrobenzol eine konstante kr. L. T. bei 19·2°.

45. Sättigungskurve der studierten Flüssigkeitspaare.

Wasser + Phenol (Fig. 2):

°/₀ Phenol:	9·45	16·16	34·23	36·51	53·86	64·70	71·40
Sättigungstemperatur:	38°	58·8°	65·2°	65·3°	60·2°	42·7°	20·6°
				Schöne kr. Trübung			

Diese Kurve ist untersucht worden von Alexejew, Rothmund, Schreinemakers, Friedländer und Lehfeldt. Die angegebene kritische Temperatur variiert in weiten Grenzen: Rothmund 69°, Lehfeldt 70°, Schreinemakers und Alexejew 67°, Friedländer 66°. Da die Methode von Crismer die grosse Reinheit meines Präparates erwiesen hat, so glaube ich, dass mein Wert von 65·3° den Vorzug verdient vor demjenigen der frühern Forscher, welche von dem enormen Einfluss von Spuren von Verunreinigungen (wahrscheinlich Homologen) auf die kr. L. T. keine Vorstellung haben konnten; auch nähern sich die sorgfältigsten Bestimmungen (Friedländer u. Schreinemakers) meinem Werte am meisten.

Für diese Sättigungskurve verweist Beilstein auf ein in den Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 410 (1877) in einem Brief von G. Wagner gegebenes Referat über die Arbeiten der russ. physik.-chem. Gesellschaft; die dort angegebenen Sättigungstemperaturen sind vollkommen falsch (kr. T. 84°); ich kann hierfür keine Erklärung geben, denn im Originalartikel des Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. (Sitzung vom 10. Febr. 1877) gibt Alexejew die richtigen Temperaturen, wie sie auch in seiner Arbeit in Wied. Ann. **28**, 308 (1886) angegeben sind.

Wasser + p-Nitrophenol:

% Phenol:	7·61	11·71	16·84	33·80	37·24	42·25	50·41	60·82	73·88
Sättigungstemp.:	67·6°	80·4°	87·5°	90·0°	90·3°	90·0°	88·2°	76·4°	kristallisiert
				schöne kr. Trübung					

Wasser + Äther. Die Sättigungskurven wurden nach den Angaben von Klobbie aufgezeichnet (Fig. 7).

Wasser + Benzaldehyd. Sind wenig ineinander löslich; der Aldehyd oxydiert sich schnell an der Luft, und die Säure fällt dann aus.

Wasser + norm. Buttersäure:

% Säure:	23·33	27·69	34·91	45·29	52·92	63·02	71·80
Sättigungstemperatur:	— 5·1	— 3·3°	— 2·3°	— 2·3°	— 3·5°	— 6·9°	homogen bei — 10°
			sehr schöne kr. Trübung				

Wasser + sekundärer Butylalkohol (Fig. 6):

% Alkohol:	14·87	25·84	34·69	46·00	54·02	65·65
Obere Sättigungstemperatur:	72·0°	106·4°	113·7	107·5°	97·4	— 16·5°
Untere „	56·0°	12·0°	Es gibt 2 Schichten bis zum Kristallisationspunkt des Wassers bei — 25°.			
			schwache kr. Trübung			

Alexejew hat diese Kurve schon bestimmt, aber ein ganz abweichendes Resultat erhalten: die kr. T. ist niedriger (109°), und in der Nähe von 0° haben die zwei Äste der Sättigungskurve einen Umkehrpunkt; diese Eigentümlichkeit ist immer schwer erklärbar erschienen. Sie muss Beobachtungsfehlern oder der Unreinheit des von Alexejew verwendeten Alkohols zugeschrieben werden. Dagegen ist meine Sättigungskurve vollkommen analog derjenigen der übrigen Alkohole mit Wasser.

Wasser + Nitromethan:

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die zwei Flüssigkeiten ineinander wenig löslich; in zugeschmolzenen Röhren bekommt man eine kr. L. T. bei ungefähr 103° und 65% Nitromethan (keine kritische Trübung).

Wasser + Äthylencyanid:

Ich habe die numerischen Daten von Schreinemakers benutzt. Kr. L. T. = 54° (55° bei Schreinemakers); schöne krit. Trübung.

Wasser und Triäthylamin:

Meine Bestimmungen erstrecken sich nur auf den geradlinigen Teil der Sättigungskurve. Sie stimmen vollkommen überein mit denjenigen von Rothmund und Friedländer (kr. T. 19°). Die durch die Methode von Crismer bestätigte Reinheit meines Produktes ist ein neuer Beweis dafür, dass die ganz abweichende, von Guthrie angegebene Kurve vollkommen falsch ist. Die Tatsache, dass dieser sonst so zuverlässige Forscher so merkwürdige Resultate erhalten hat, hat viel Aufsehen erregt, um so mehr, als die von ihm angegebene Kurve theoretisch unmöglich ist. Ich glaube, dass diese Anomalie sich auf folgende Weise

erklären lässt: Nehmen wir an, sein Wasser enthalte Spuren eines unlöslichen Stoffes (vielleicht Alkali aus dem Glase); bei den wasserreichen Lösungen wird dies wenig Einfluss haben, woher die Übereinstimmung eines grossen Teiles der Kurve von Guthrie mit denjenigen der übrigen Forscher kommt; bei den viel Amin enthaltenden Lösungen jedoch wird diese Spur von grösstem Einfluss sein. Sie hat zur Folge eine Erniedrigung der Löslichkeit des Wassers im Amin und setzt die kr. L. T. stark herab. Daher rührt der unrichtige Verlauf des zweiten Teiles der Kurve. Die Kurve von Guthrie würde sich also nicht auf das binäre System Wasser + Amin, sondern auf eine ternäre Mischung beziehen, deren Gleichgewichtskurve vergleichbar ist etwa mit derjenigen für Wasser + Amin + Naphtalin (Fig. 4).

Nach Friedländer würde die kritische Gegend der Kurve Wasser + Amin, welche durch die charakteristische kritische Trübung angezeigt wird, bei 20% Amin liegen; dies ist offenbar ein Druckfehler, denn die kritische Trübung ist bei dieser Konzentration nicht vorhanden und hat ihr Maximum bei 35% Amin.

Hexan + Nitrobenzol:

% Nitrobenzol:	19·92	25·13	29·06	32·79	35·65	42·71	48·13	51·03
Sättigungstemperatur:	5·0°	11·5°	14·0°	16·1°	17·2°	18·7°	19·2°	19·2°
					sehr schöne kr. Trübung			

% Nitrobenzol:	55·74	65·79	70·28	72·27	80·53	82·14	84·16
Sättigungstemperatur:	19·2° Trübung	17·7°	15·5°	13·9°	5·8°	— 0·2°	homogen kristallisiert bei — 2·0°

II. Numerische Daten.

A. System: Wasser + Phenol.

1. Ternäres System: Wasser + Phenol + Naphtalin.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. M. G. = 128. Normales M. G. im Phenol.

Schmelzp. = 79°, ist im geschmolzenen Zustand, sehr wenig in Wasser löslich, mit Phenol mischbar.

α. In der kritischen Gegend (Fig. 1).

	Konzentration in Gewichts-% %	Molekulare Konzentration M. K.	Sättigungstemperatur T	Temperaturänderung E	Molekulare Erhöhung M. E.	Anm.
	Lösung mit 34·23 % Phenol.		Kr. T. = 65·2°.			
Serie a.	0·64	0·0497	76·0°	10·8°	217·3°	Ungenau.
	1·32	0·103	85·7	20·5	198·6	
	2·06	0·161	93·2	28·0	174·2	
Serie b.	0·147	0·0115	67·8°	2·6°	226·0°	Genau.
	0·292	0·0228	70·1	4·9	214·9	
	0·53	0·0414	74·0	8·8	212·5	
	2·26	0·176	97·4	32·2	182·9	

	%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
Serie c.	1·70	0·133	90·7°	25·5°	191·7°	
	2·09	0·163	94·8	29·6	181·5	
	2·45	0·191	99·7	34·5	180·6	
Lösung mit 36·51 % Phenol. Kr. T. = 65·3°.						
Serie d.	0·189	0·0147	68·7°	3·4°	231·2°	
	0·350	0·0273	71·2	5·9	216·1	
	0·72	0·056	76·9	11·6	206·0	
	0·93	0·072	80·2	14·9	206·3	
Serie e.	0·190	0·0148	68·5°	3·2°	216·2°	
	0·440	0·0343	72·6	7·3	212·8	
	0·76	0·059	77·6	12·3	207·7	
	1·04	0·081	82·0	16·7	206·4	
	1·59	0·124	89·6	24·3	196·1	

Tabelle der Werte der M. E., verglichen mit den aus folgender empirischen Formel berechneten Werten.

M. E. = 220 — 200 M. K.

Serie	Sättigungs-temperatur	M. K.	Gefundene M. E.	Berechnete M. E.	Prozentischer Fehler
(b.	67·8°	0·0115	226·0	217·7	+ 3·8)
(d.	68·7	0·0147	231·2	217·0	+ 6·5)
e.	68·5	0·0148	216·2	217·9	— 0·3
b.	70·1	0·0228	214·9	215·4	— 0·3
d.	71·2	0·0273	216·1	214·6	+ 0·7
e.	72·6	0·0313	212·8	213·2	— 0·2
b.	74·0	0·0414	212·5	211·7	+ 0·4
(a.	76·0	0·0497	217·3	210·0	+ 3·4)
d.	76·9	0·056	206·0	208·8	— 1·3
e.	77·6	0·059	207·7	208·2	— 0·2
d.	80·2	0·072	206·3	205·6	+ 0·4
e.	82·0	0·081	206·4	203·8	+ 1·2
a.	85·7	0·103	198·6	199·4	— 0·4
e.	89·6	0·124	196·1	195·2	+ 0·5
c.	90·7	0·133	191·7	193·4	— 0·9
(a.	93·2	0·161	174·2	187·8	— 7·2)
(c.	94·8	0·163	181·5	187·4	— 3·1)
b.	97·4	0·176	182·9	184·8	— 1·0
c.	99·7	0·191	180·6	181·8	— 0·7

Anmerk. Die ungenauen Werte sind die der Serie a., ferner die für stark konzentrierte oder stark verdünnte Lösungen.

β. Aus der kritischen Gegend (Fig. 2).

%	M. K.	*T*	*E*	M. E	Anm.
Lösung mit 9·45 % Phenol. Sättigungstemp. = 36·8°.					
0·112	0·0087	51·2°	14·4°	1650	Sehr ungenau.

Anmerk. Die Sättigungstemperatur ist sehr schwer zu beobachten, so ist auch die M. E. sehr ungenau; in allen Fällen ist diese sehr gross.

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
	Lösung mit 16·16 % Phenol. Sättigungstemp. = 58·8°.				
0·184	0·0143	77·4°	18·6°	1300	Besser.
0·444	0·0347	87·8	29·0	835	
	Lösung mit 53·86 % Phenol. Sättigungstemp. = 60·2°.				
1·65	0·129	73·0°	12·8°	99	Genau.
3·05	0·238	83·0	22·8	96	
4·88	0·381	93·8	33·6	88	
	Lösung mit 64·70 % Phenol. Sättigungstemp. = 42·7°.				
0·357	0·0279	46·0°	3·3°	118	
2·00	0·156	55·6	12·9	82·5	
3·13	0·244	61·7	19·0	78	
5·92	0·463	75·3	32·6	70·5	
11·20	0·875	95·0	52·3	60	
	Lösung mit 71·40 % Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.				
0·824	0·0643	25·6°	5·0°	78	
2·24	0·174	33·0	12·4	71	
3·77	0·295	40·3	19·7	67	
5·76	0·450	50·0	29·4	65	
9·38	0·732	63·0	42·4	58	
13·21	1·03	72·6	52·0	50	
17·74	1·39	80·0	59·4	43	

2. Andere Körper, welche nur im Phenol löslich sind.

α. Japankampfer, $C_{10}H_{16}O$. M. G. = 152 (normales M. G. im Phenol). Schmilzt unter den Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ist im geschmolzenen Zustand, in Wasser sehr wenig löslich, mit Phenol mischbar.

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
	Lösung mit 16·16 % Phenol. Sättigungstemp. = 58·8°.				
0·336	0·0221	86·8°	28·0°	1270	Ungenau.
	Lösung mit 36·50 % Phenol. Kr. T. = 65·3°.				
1·10	0·072	81·9°	16·6°	229	
1·86	0·122	92·4	27·1	221	
0·343	0·0225	70·8	5·5	244·5	
0·660	0·0434	75·0	9·7	223·5	
	Lösung mit 71·40 % Phenol. Sättigungstemp. = 20·5°.				
1·43	0·094	30·0°	9·5°	101	
2·95	0·194	38·9	18·4	95	
5·39	0·354	52·0	31·5	89	
9·42	0·620	67·4	46·9	76	
17·11	1·125	87·5	67·0	59·5	

β. Benzil, $(C_6H_5CO)_2$. M. G. = 210 (normales M. G. im Phenol). Schmelzp. = 90°. Löslichkeit (wie Kampfer).

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
	Lösung mit 36·50 % Phenol. Kr. T. = 65·3°.				
0·487	0·0234	71·7°	6·4°	273·5	
1·14	0·054	79·7	14·4	266	
1·87	0·090	88·6	23·3	261·5	
2·46	0·117	95·8	30·5	261	

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
	Lösung mit 71·40% Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.				
0·63	0·0301	23·6°	3·0°	100	
1·88	0·090	29·6	9·0	100	
3·28	0·156	35·0	14·4	92	
6·08	0·290	44·6	24·0	83	
11·44	0 545	62·6	42·0	77	
24·04	1·14	88·6	68·0	59·5	

γ. Benzophenon, $(C_6H_5)_2CO$. M. G. = 182 (normales M. G. im Phenol). Schmelzp. = 46°. Löslichkeit (wie Kampfer).

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
	Lösung mit 36·50% Phenol. Kr. T. = 65·3°.				
0·685	0·0376	75·4°	10·1°	268·5	
1·06	0·0583	81·1	15·8	271	
1·41	0·078	85·3	20·0	257·5	
1·67	0·092	88·1	22·8	249	
	Lösung mit 71·40% Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.				
0·96	0·053	26·1°	5·5°	104	
1·77	0·097	29·3	8·7	89	
4·06	0·223	39·5	19·2	86	
7·82	0·430	55·5	34·9	81	
16·82	0·924	82·6	62·0	67	

δ. Azobenzol, $(C_6H_5N)_2$. M. G. = 182 (normales M. G. im Phenol). Schmelzp. = 68°. Löslichkeit (wie Kampfer).

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
	Lösung mit 36·5% Phenol. Kr. T. = 65·3°.				
0·427	0·0234	69·3°	4·0°	170	Anomal. Die M. E. steigt mit der Konzentration, aber bleibt immer zu klein.
1·16	0·064	76·7	11·4	178·5	
2·38	0·131	89·2	23·9	183	
2·57	0·141	90·6	25·3	179	
2·75	0·151	93·0	27·7	183·5	
3·14	0·173	100·3	35·0	203	
	Lösung mit 71·4% Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.				
0·52	0·0286	23·9°	3·3°	115	
2·00	0·110	29·6	9·0	82	
2·97	0·163	34·6	14·0	86	
5·36	0·295	43·4	22·8	77	
8·46	0·465	53·0	32·4	70	
13·34	0·733	72·6	52·0	71	

ε. Anthrachinon, $(C_6H_4CO)_2$. M. G. = 208 (normales M. G. im Phenol). Schmelzp. = 285°. Im festen Zustande, ist in Wasser unlöslich, in Phenol ziemlich löslich.

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
	Lösung mit 9·40% Phenol. Sättigungstemp. = 37·4°.				
0·033	0·0016	39·0°	1·6°	—	Stark übersättigt.
	Lösung mit 36·5% Phenol. Kr. T. = 65·3°.				
0·466	0·0227	70·2°	4·9°	216	
gesättigte Lösung	—	72·7	—	—	

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
	Lösung mit 71·4 % Phenol. Sättigungstemp. = 20·2°.				
0·874	0·042	25·6°	5·4°	128·5	
gesättigte Lösung	—	26·2	—	—	

ζ. Hexamethylmellitsäureester, $C_6(CO_2CH_3)_6$. M. G. = 426.
Schmelzp. = 187°. Löslichkeit (wie Azobenzol).

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
	Lösung mit 36·5 % Phenol. Kr. T. = 65·3°.				
0·221	0·0052	67·5°	2·2°	424	Die M.E. ist viel zu gross. Anormal.
0·516	0·0121	70·8	5·5	454	
0·912	0·0214	74·1	8·8	411	

3. Körper, welche nur in Wasser löslich sind (Elektrolyte).

α. *NaCl.* M. G. = 58·5. Stark dissociiert in Wasser (Fig. 8).
Sehr löslich in Wasser, sehr wenig in Phenol.

Diese Versuchsreihe wurde aus der Arbeit von Schreinemakers[1]) umgerechnet. Die von diesem Forscher angewandte Methode liefert keine grosse Genauigkeit für die Bestimmung der Sättigungstemperatur. So gebe ich hier nur die umgerechneten Werte der M. E. in der kritischen Gegend; für die andern Punkte, sehen sie das Diagramm.

Kritische Lösungen. Kr. T. = 69·0° (nach Rothmund und Schreinemakers).

% der Phenolischen Lösung	% von gelöstem *NaCl*	M. K.	T	E	M. E.
34·5	3·22	0·55	107·5°	38·5°	70 °
35·5	4·17	0·71	120	51	71·5

β. *KCl.* M. G. = 74·5. Stark dissociiert in Wasser.
Löslichkeit: wie *NaCl.*

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
	Lösung mit 36·50 % Phenol. Kr. T. = 65·3°.				
1·09	0·146	77·4°	12·1°	83°	Die kritische Trübung ist nicht mehr so deutlich.
2·18	0·292	87·3	22·0	75	
3·06	0·410	94·0	28·7	70	
	Lösung mit 9·45 % Phenol. Sättigungstemp. = 39·5°.				
3·74	0·502	54·8°	15·3°	30·4°	
7·63	1·07	70·0	30·5	28·4	
17·38	2·33	87·5	38·0	16·7	

γ. *KBr.* M. G. = 119. Stark dissociiert in Wasser.
Löslichkeit: wie *NaCl.*

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 597 (1899).

°/₀	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
		Lösung mit 36·50 °/₀ Phenol. Kr. T. = 65·3°.			
1·16	0·097	73·5°	8·2°	84·5°	Noch eine kr. Trübg.
1·99	0·167	78·2	12·9	77	Nicht mehr so deutlich.
2·87	0·241	82·4	17·1	71	
4·57	0·383	90·3	25·0	65	Die kr. Trübung ist verschwunden.
6·25	0·525	98·5	33·2	63	
		Lösung mit 71·6 °/₀ Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.			
1·67	0·140	61·4°	40·8°	291°	
3·11	0·261	91·6	71·0	272	

δ. KNO_3. M. G. = 101. Stark dissociiert in Wasser.
Löslichkeit: wie *NaCl*.

Lösung mit 36·5 °/₀ Phenol. Kr. T. = 65·3°.

0·98	0·097	71·2°	5·9°	61·0°	Die kritische Trübung ist nicht mehr so deutlich.
1·72	0·171	74·4	9·1	53·5	
3·62	0·359	82·1	16·8	46·9	
5·92	0·586	90·7	25·4	43·3	

ε. K_2SO_4. M. G. = 174. Stark dissociiert in Wasser.
Löslichkeit: wie *NaCl*.

Lösung mit 36·5 °/₀ Phenol. Kr. T. = 65·3°.

1·04	0·059	79·6°	14·3°	242°	
2·94	0·169	102·3	37·0	219	

ζ. $MgSO_4$. M. G. = 120. Wenig dissociiert.
Löslichkeit: wie *NaCl*.

Lösung mit 36·5 °/₀ Phenol. Kr. T. = 65·3°.

0·82	0·068	77·8°	12·5°	184°	Die krit. Trübung bleibt bestehen.
1·80	0·149	90·8	25·5	170	

η. $Ba(NO_3)_2$. M. G. = 261·5. Stark dissociiert in Wasser.
Löslichkeit: wie *NaCl*.

Lösung mit 71·6 °/₀ Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.

0·89	0·0338	—	—	—	Nicht zu beobachten.

Lösung mit 36·5 °/₀ Phenol. Kr. T. = 65·3°.

1·90	0·073	75·6°	10·3°	142	Die krit. Trübung bleibt bestehen.
4·07	0·155	85·0	19·7	126·5	
6·44	0·246	95·5	30·2	122·5	

Lösung mit 9·45 °/₀ Phenol. Sättigungstemp. = 41·0°.

2·20	0·084	46·0°	5·0°	59·3°	
9·01	0·344	58·4	17·4	50·4	
15·4	0·511	69·0	28·0	54·7	

4. Körper, welche in Wasser und in Phenol gleichzeitig löslich sind.

α. Borsäure, $B(OH)_3$. M. G. = 62. M. G. in den Lösungen ist unbekannt.
Löslichkeit: löslicher in Wasser als in Phenol.

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
		Lösung mit 36·5% Phenol. Kr. T. = 65·3°.			
1·81	0·291	68·3°	3·0°	10·3°	Die krit. Trübung bleibt bestehen.
3·09	0·498	70·4	5·1	10·2	
4·83	0·78	72·7	7·4	9·5	
6·17	1·00	74·5	9·2	9·25	
10·0	1·62	79·4	14·1	8·7	
Gesättigte Lösung		83·5	—	—	

β. Rechtsweinsäure, $C_4H_6O_6$. M. G. = 150. Löslich in Wasser und in Phenol.

Versuchsreihe von Schreinemakers[1]). Die molekulare Erhöhung ist ziemlich klein.

γ. Benzoesäure, $C_6H_5CO_2H$. M. G. = 122 (normales M. G. in Wasser und in Phenol). Löslich in Wasser und in Phenol.

Lösung mit 36·5% Phenol. Kr. T. = 65·3°.

0·74	0·0606	65·3°	0·0°	—	
1·18	0·096	65·8	0·5	—	
2·53	0·207	67·0	1·7	8·2°	
5·05	0·414	69·6	4·3	10·3	
11·24	0·92	74·6	9·3	10·0	

δ. Salicylsäure, $C_6H_4.OH.CO_2H$. M. G. = 138 (normales M. G. in Wasser und in Phenol). Schmelzp. = 155°. Wenig löslich in Wasser und in Phenol.

Lösung mit 36·5% Phenol. Kr. T. = 65·3°.

1·93	0·140	63·5°	1·8°	12·8°	
5·95	0·431	61·8	3·5	9·0	
16·0	1·16	60·8	4·5	4·0	

ε. $Hg(CN)_2$. M. G. = 252. Löslich in Wasser und in Phenol (Fig. 3).

Lösung mit 9·45% Phenol. Sättigungstemp. = 36·9°.

0·426	0·0169	35·9°	1·0°	59°	
2·59	0·103	29·7	7·2	70	
5·97	0·236	20·5	16·4	69	
12·54	0·497	0·2	36·7	73·5	
		Lösung mit 36·5% Phenol. Kr. T. = 65·3°.			
1·305	0·052	63·3°	2·0°	38·6°	Die M. E. steigt mit der Konzentration.
2·95	0·117	60·3	5·0	42·7	
5·57	0·221	55·8	9·5	42·9	
8·71	0·345	49·9	15·4	44·5	
15·36	0·610	36·4	28·9	47·3	
Gesättigte Lösung		32·4	32·9	—	
		Lösung mit 71·6% Phenol. Sättigungstemp. = 20·8°.			
0·786	0·0311	19·9°	0·9°	—	
1·50	0·0596	19·2	1·6	—	
Gesättigte Lösung		0·1	—	—	

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 74 (1900).

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.

ζ. Bernsteinsäure, $(CH_2CO_2H)_2$. M. G. = 118. Schmelzp. = 195°. Löslichkeit: wie Salicylsäure.

Lösung mit 9·45% Phenol. Sättigungstemp. = 37·7°.

0·86	0·073	31·7°	6·0°	83°	
2·81	0·238	+ 10·4	27·3	111	
4·03	0·341	— 10·0	47·7	140	

Lösung mit 71·6% Phenol. Kr. T. = 65·3°.

2·25	0·190	51·6°	13·7°	72°	
3·81	0·321	+ 40·3	25·0	78	
8·09	0·685	— 8·0	73·0	105	

Lösung mit 36·5% Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.

0·384	0·0325	18·0°	2·6°	80°	
1·11	0·093	+ 10·2	10·4	111·5	
3·95	0·335	— 9·4	30·2	90	(?)

η. Natriumoleat, $C_{18}O_2H_{33}Na$. M. G. = 304. In Wasser etwas hydrolysiert. Löslichkeit: wie Salicylsäure.

Lösung mit 36·5% Phenol. Kr. T. = 65·3°.

0·98	0·0324	43·7°	21·8°	673°	Die M. E. ist sehr gross.
1·75	0·0575	25·8	39·5	687	
2·51	0·083	+ 9·2	56·1	679	

Lösung mit 71·6% Phenol. Sättigungstemp. = 20·6°.

0·320	0·0105	18·8°	1·8°	171·5°	
1·72	0·0565	6·6	14·0	248	

B. Andere Systeme.

1. Wasser + Bernsteinsäurenitril.

α. Benzil, $(C_6H_5.CO)_2$. M. G. = 210 (normales M. G. in Nitril). Schmelzp. = 90°. Löslich in Nitril, nicht in Wasser.

Lösung mit 47·7% Nitril. Kr. T. = 54·0°.

0·91	0·0434	58·2°	4·2°	97°	
1·80	0·0857	61·9	7·9	92	
Gesättigte Lösung		64·0	—	—	

β. Japankampfer, $C_{10}H_{16}O$. M. G. = 152 (normales M. G. in Nitril). Schmilzt unter den Lösungen. Im geschmolzenen Zustande, in Wasser wenig, in Nitril ziemlich löslich.

Lösung mit 51·2% Nitril. Kr. T. = 53·7°.

0·87	0·057	55·3°	1·6°	27·9°	Ganz anomal.
1·60	0·105	56·6	2·9	27·4	
3·73	0·246	60·1	6·4	26·0	
8·01	0·527	66·2	12·5	23·7	Übersätt. Lösungen.
17·33	1·140	79·8	26·1	22·9	
27·00	1·776	80·5	26·8	15·0	

γ. Azobenzol, $(C_6H_5N)_2$. M. G. = 182 (normales M. G. in Nitril). Schmelzp. = 68°. Löslichkeit: wie Benzil.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 46% Nitril. Kr. T. = 54·0°.			
0·538	0·0295	56·9°	2·9°	98·3°	

δ. Naphtalin, $C_{10}H_8$. M. G. = 128 (normales M. G. in Nitril).
Schmilzt unter den Lösungen. Löslichkeit: wie Kampfer.

		Lösung mit 49·7% Nitril. Kr. T. = 53·8°.			
0·82	0·064	56·9°	3·1°	48·6°	Schöne kr. Trübung.
1·55	0·122	59·8	6·0	49·3	
3·30	0·258	65·3	11·5	44·6	

ε. Mannit. M. G. = 182 (normales M. G. in Wasser).
Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Nitril.

		Lösung mit 50% Nitril. Kr. T. = 54·0°.			
2·19	0·120	57·6°	3·6°	30·0°	
7·03	0·386	66·8	12·8	33·1	
17·05	0·937	81·0	27·0	28·9	
		Lösung mit 48·7% Nitril. Kr. T. = 54·0°.			
1·17	0·064	56·5°	2·5°	38·9°	
2·89	0·159	58·9	4·9	30·9	
6·66	0·366	64·6	10·6	28·9	
15·10	0·830	85·5	31·5	37·9	(?)

ζ. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. M. G. = 342 (normales M. G. in Wasser).
Löslichkeit: wie Mannit.

		Lösung mit 53·5% Nitril. Kr. T. = 54·0°.			
1·78	0·052	55·6°	1·6°	30·7°	Anomal.
3·94	0·115	60·0	6·0	52·0	Keine kr. Trübung.
8·90	0·258	69·0	15·0	58·2	Reaktion (?).

η. $NaCl$. M. G. = 58·5. Stark dissociiert in Wasser.
Löslichkeit: wie Mannit.

Versuchsreihe aus der Arbeit von Schreinemakers[1]) umgerechnet.
Kritische Lösungen. Kr. T. = 55·0° (nach Schreinemakers).

% in Nitril	% von $NaCl$	M. K.	T	E	M. E.
57·1	9·7	1·66	129·0°	74·0°	44·6°
58·1	2·08	0·355	72·5	17·5	49·2

ϑ. $AgNO_3$. M. G. = 170. Etwas dissociiert in Wasser und in Nitril.
Löslich in Wasser und Nitril.
Versuchsreihe aus der Arbeit von Middleberg[2]) umgerechnet.
$AgNO_3$ verursacht eine Erniedrigung der kr. Temperatur.

2. Wasser + normale Buttersäure.

Eine Lösung mit 34·9% Säure. Kr. T. = −2·3°.

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 437 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **43**, 328 (1903).

°/₀	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
	α. Azobenzol, $(C_6H_5N)_2$. M. G. = 182 (normales M. G. in der Säure). Unlöslich in Wasser, mischbar in geschmolzenem Zustande mit der Säure.				
0·432	0·0237	+ 6·4°	8·7°	366·5°	Sehr schöne kritische Trübung.
0·85	0·0468	14·6	16·9	361	
1·50	0·083	26·0	28·3	342	
2·59	1·42	40·6	42·9	301·5	
	β. Naphtalin, $C_{10}H_8$. M. G. = 128 (normales M. G. in der Säure). Schmelzp. = 79°. Löslichkeit: wie Azobenzol.				
1·03	0·080	+ 23·4°	25·7°	323°	Schöne kr. Trübung.
1·72	0·135	39·0	41·3	307	
2·25	0·176	48·9	51·2	291	
2·91	0·227	61·8	64·1	282	
3·58	0·280	73·5	75·8	271	
4·12	0·324	81·5	83·8	259	
4·73	0·371	92·3	94·6	255	
	γ. Benzophenon, $(C_6H_5)_2CO$. M. G. = 172 (normales M. G. in der Säure). Schmelzp. = 46°. Löslichkeit: wie Azobenzol.				
0·439	0·0255	+ 6·1°	8·4°	329°	
1·12	0·065	18·5	20·8	319	
1·71	0·099	28·9	31·2	315	
2·66	0·155	44·0	46·3	299	
3·92	0·228	61·6	63·9	280·5	
5·09	0·296	75·2	77·5	262	
	δ. Japankampfer, $C_{10}H_{16}O$. M. G. = 152 (normales M. G. in der Säure). Schmelzp. = 175°. Löslichkeit: wie Azobenzol.				
0·427	0·0280	+ 5·4°	7·7°	274°	
0·96	0·063	15·2	17·5	276	
2·09	0·138	35·3	37·6	273·5	
4·24	0·279	65·8	68·1	244	
6·98	0·459	92·0	94·3	205·5	
	ε. Mannit, $C_6H_{14}O_6$. M. G. = 182 (normales M. G. in Wasser). Sehr löslich in Wasser, unlöslich in der Säure.				
0·77	0·0421	— 0·7°	1·7°	38·0°	Schöne kr. Trübung.
1·62	0·090	+ 1·0	3·3	36·7	
3·59	0·200	5·1	7·4	37·0	
7·58	0·421	13·5	15·8	37·5	
16·1	0·896	29·6	31·9	35·6	Die kr. Trübung verschwindet. Reakt. (?)
35·8	1·96	53·2	55·5	28·2	
	ζ. Rohrzucker. M. G. = 180 (normales M. G. in Wasser). Löslichkeit: wie Mannit.				
1·00	0·056	— 0·1°	2·2°	39·4°	
2·01	0·115	+ 2·0	4·3	38·2	
3·85	0·214	7·0	9·3	43·4	
8·27	0·459	18·6	20·9	45·5	Die kr. Trübung verschwindet. Reakt. (?)
17·6	0·979	40·8	43·1	44·0	

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
	η. $NaCl$. M. G. = 58·5. Stark dissociiert in Wasser. Löslichkeit: wie Mannit.				
0·60	0·103	+ 7·6°	9·9°	96°	
1·35	0·231	22·6	24·9	107·5	
2·35	0·402	42·7	45·0	112	
3·74	0·63	65·8	68·1	108·5	Die kr. Trübung verschwindet.
5·02	0·86	82·5	84·8	99	
	ϑ. K_2SO_4. M. G. = 174. Stark dissociiert in Wasser. Löslichkeit: wie Mannit.				
0·95	0·054	+ 2·0°	4·3°	79°	
2·07	0·119	6·4	8·7	73	
4·30	0·247	27·2	29·5	119	(?)
	ι. BaN_2O_6. M. G. = 261·5. Stark dissociiert in Wasser. Löslichkeit: wie Mannit.				
1·45	0·055	+ 1·9°	4·2°	76°	
4·24	0·162	10·5	12·8	79	Gesättigte Lösung.

3. Hexan + Nitrobenzol.

Ich arbeite immer mit einer Lösung mit 50% Nitrobenzol. Kr. T. = 19·2°. Alle studierten festen Körper sind im Nitrobenzol viel löslicher als im Hexan und haben im ersten Lösungsmittel das normale M. G.

	α. Resorcin, $C_6H_4(OH)_2$. M. G. = 110.				
0·70	0·063	26·2°	7·0°	110·5°	Schöne kr. Trübung.
1·09	0·099	31·0	11·8	120	
1·31	0·119	33·8	14·6	123	
1·51	0·138	36·5	17·3	126	
1·81	0·164	42·8	23·6	143·5	
Gesättigte Lösung		47·0	—	—	
	β. Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$. M. G. = 110.				
0·566	0·0514	20·1°	0·9°	17·5°	Gesättigte Lösung. M. E. zu klein.
	γ. Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$. M. G. = 126.				
0·300	0·0237	20·8°	1·6°	67·5°	
0·670	0·0531	23·3	4·1	77·2	
Gesättigte Lösung		23·5	—	—	
	δ. m-Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$. M. G. = 168.				
0·82	0·049	22·0°	2·8°	57·5°	M. E. zu klein.
2·21	0·131	27·0	7·8	59·4	
6·07	0·361	39·5	20·3	56·2	
14·9	0·89	61·2	42·0	47·4	
	ε. p-Nitrophenol, $C_6H_4OHNO_2$. M. G. = 139.				
0·95	0·069	24·1°	4·9°	71·5°	
3·18	0·228	35·6	16·4	71·9	
8·0	0·572	59·6	40·4	70·6	

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
		ζ. *p*-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4NO_2COH$. M. G. = 151.			
1·41	0·093	24·1°	4·9°	52·3°	
3·07	0·204	29·5	10·3	50·6	
4·35	0·288	33·5	14·3	49·6	
8·45	0·559	44·2	25·0	44·0	
		η. *m*-Nitrobenzoesäure, $C_6H_4NO_2COH$. M. G. = 167. (Benzoesäure, *o*- und *p*-Nitrobenzoesäure sind zu wenig löslich.)			
0·64	0·0382	22·0°	2·8°	73·3°	
1·82	0·109	26·7	7·5	68·9	Gesättigte Lösung.

C. System mit einer untern kritischen Temperatur: Wasser + Triäthylamin.

1. Körper unlöslich in Wasser (alle haben ein normales M. G. in dem Amin).

α. Naphtalin, $C_{10}H_8$. M. G. = 128. Schmelzp. = 79° (Fig. 4).

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
		Lösung mit 77·7% Amin. Sättigungstemp. = 19·7°.			
0·65	0·051	18·4°	1·3°	25·6°	Keine kr. Trübung.
1·76	0·137	16·2	3·5	25·5	
4·24	0·331	13·8	5·9	17·8	
Gesättigte Lösung.		Tiefer als — 5°		—	
		Lösung mit 46·45% Amin. Sättigungstemp. = 19·6°.			
0·94	0·0737	17·8°	1·8°	24·4°	
Gesättigte Lösung.		14·2	—	—	(?)
		Lösung mit 41·7% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·68	0·053	17·4°	1·7°	31·8°	Schöne kr. Trübung.
2·07	0·161	13·8	5·3	32·8	
Gesättigte Lösung.		11·5	—	—	
		Lösung mit 36·0% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·52	0·041	17·8°	1·3°	31·9°	
1·14	0·089	16·2	2·9	32·6	
1·75	0·137	14·6	4·5	32·9	
2·37	0·185	13·1	6·0	32·4	
2·90	0·227	12·6	6·5	28·7	
		Lösung mit 31·6% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·58	0·045	16·8°	2·3°	51·1°	
0·89	0·069	15·8	3·3	47·7	
		Lösung mit 28·5% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·68	0·053	14·8°	4·3°	80·9°	Schöne kr. Trübung
Gesättigte Lösung.		11·7	—	—	
		Lösung mit 20·7% Amin. Sättigungstemp. = 19·5°.			
0·3	(Übersättigte Lösung). Tiefer als — 6°			—	Keine kr. Trübung.

β. Japankampfer, $C_{10}H_{16}O$. M. G. = 152. Schmelzp. = 175°.

%	M. K.	*T*	*E*	M. E.	Anm.
		Lösung mit 72·65% Amin. Sättigungstemp. = 19·3°.			
1·27	0·083	18·3°	1·0°	12·0°	Keine kr. Trübung.
4·95	0·326	14·0	5·3	16·2	

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 37·85% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·90	*0·059	17·7°	1·4°	23·6°	Schöne kr. Trübung.
2·44	0·160	15·7	3·4	21·2	
4·21	0·270	13·3	5·8	21·4	
6·00	0·396	10·5	8·6	21·7	
8·45	0·556	6·6	12·5	22·4	
Gesättigte Lösung.		4·2	—	—	
		Lösung mit 28·5% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·70	0·046	17·6°	1·5°	32·4°	
1·60	0·105	14·5	3·6	34·1	
2·74	0·180	12·8	6·3	35·0	
3·96	0·260	9·5	9·6	33·0	
5·49	0·361	4·5	14·6	40·4	
Gesättigte Lösung.		Tiefer als — 5°		—	

γ. Benzil, $(C_6H_5CO)_2$. M. G. = 210. Schmelzp. = 90°.

Lösung mit 38·35% Amin. Kr. T. = 19·1°.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
0·63	0·0298	17·9°	1·2°	40·1°	
1·23	0·059	17·3	1·8	30·6	
1·72	0·082	16·6	2·5	30·5	

δ. Azobenzol, $(C_6H_5N)_2$. M. G. = 182. Schmelzp. = 68°.

Lösung mit 36% Amin. Kr. T. = 19·1°.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
0·54	0·0295	17·4°	1·7°	57·6°	Anomal.
1·11	0·061	15·6	3·5	57·6	
1·84	0·101	13·4	5·7	56·4	
3·22	0·177	8·8	10·3	58·1	

2. Körper, unlöslich in dem Amin.

α. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. M. G. = 342 (normales M. G. in Wasser). Etwas löslich in dem Amin, sehr löslich in Wasser.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 20·17% Amin. Sättigungstemp. = 19·1°.			
2·53	0·074	18·5°	0·6°	8·1 °	
6·59	0·193	17·7	1·4	7·26	
14·5	0·424	16·4	2·7	6·36	
22·0	0·643	15·2	3·9	6·06	
36·8	1·08	6·2	12·9	5·75	Gesättigte Lösung.
		Lösung mit 35·5% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
1·23	0·0358	18·5°	0·6°	16·7°	
3·49	0·102	17·8	1·3	12·7	
8·05	0·235	16·6	2·5	10·6	
17·4	0·509	14·4	4·7	9·2	Gesättigte Lösung.
		Lösung mit 72·9% Amin. Sättigungstemp. = 19·7°.			
0·80	0·0234	18·3°	1·4°	59·9°	
3·19	0·093	15·2	4·5	49·3	

β. Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$. M. G. = 180 (normales M. G. in Wasser). Löslichkeit: wie Rohrzucker.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 35% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·92	0·051	18·2°	0·9°	17·6°	Schöne kr. Trübung.
2·73	0·152	17·1	2·0	13·2	
6·77	0·370	14·7	4·4	11·8	
Gesättigte Lösung.		11·0	—	—	

γ. Mannit, $C_6H_{14}O_6$. M. G. = 182 (normales M. G. in Wasser).
Löslichkeit: wie Rohrzucker.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 37·6% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·155	0·0085	18·8°	0·2°	23·5°	(?)
1·34	0·0735	18·0	1·0	13·6	
3·36	0·184	16·8	2·2	11·9	
Gesättigte Lösung.		15·0	—	—	

δ. *KCl*. M. G. = 74·5 (stark dissociiert in Wasser).
Löslichkeit: unlöslich in dem Amin, sehr löslich in Wasser.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 36·15% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·78	0·105	16·7°	2·4°	23·0°	
2·80	0·376	11·6	7·5	19·9	Die krit. Trübung
4·83	0·65	7·0	12·1	18·6	verschwindet.

ε. ***BaCl*₂**. M. G. = 208·5 (stark dissociiert in Wasser).
Löslichkeit: wie *KCl*.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 37% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
2·92	0·140	15·3°	3·8°	27·1°	
5·56	0·267	13·4	5·7	21·3	
9·9	0·476	8·2	10·9	22·8	Die krit. Trübung
20·4	0·98	2·2	16·9	17·2	verschwindet.

ζ. K_2CO_3. M. G. = 138 (stark dissociiert in Wasser).
Löslichkeit: wie *KCl*.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 37·6% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
0·84	0·061	13·8°	5·3°	87°	
1·78	0·129	+ 7·2	11·9	92·5	
3·21	0·238	— 8·0 (ungefähr)		—	

η. K_2SO_4. M. G. = 174 (stark dissociiert in Wasser).
Löslichkeit: wie *KCl*.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
		Lösung mit 40·6% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
1·67	0·096	12·8°	6·3°	65·6°	Gesättigte Lösung.
		Lösung mit 35·95% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
1·48	0·085	13·1°	6·0°	70·5°	Die krit. Trübung verschwindet.
		Lösung mit 32·8% Amin. Kr. T. = 19·1°.			
1·35	0·0775	14·2°	4·9°	63·2°	

ϑ. *KSCN*. M. G. = 97 (stark dissociiert in Wasser).
Löslichkeit: sehr löslich in Wasser und in Amin.

%	M. K.	T	E	M. E.	Anm.
Lösung mit 42% Amin. Kr. T. = 19·1°.					
2·31	0·238	26·1°	7·0°	29·4°	Keine krit. Trübung.
6·42	0·66	31·1	12·0	18·1	
11·7	1·21	32·5	13·4	11·0	
22·1	2·28	32·8	13·7	6·0	

Eine mit Salz gesättigte Lösung ist noch nicht an allen Temperaturen homogen.

D. Mischbare Flüssigkeitspaare.

1. Wasser + norm. Propylalkohol. (Allgemeines.)

a. KCl. M. G. = 74·5. Stark dissociiert in Wasser.
Wenig löslich in Alkohol, sehr löslich in Wasser.

%	M. K.	Differenz	T	E	M. E.	Anm.
Lösung mit 40·8% Alkohol. Serie a.						
Untere kr. T. (man ist in der kritischen Grenze).						
3·82	0·051	—	Homogen	—	—	
7·27	0·098	—	18·8°	—	—	
7·71	0·103	0·0058	11·3	7·5°	128·5°	Schöne kr. Trübung.
8·20	0·110	0·0065	+ 4·4	6·9	106	
8·53	0·114	0·0045	— 0·5	4·9	110·5	
9·42	0·124	0·0095	9·5	9·0	93	Übersättigte Lösung.
Obere kr. T. (man ist aus der kritischen Grenze).						
7·27	0·110	—	78·3°	—	—	
7·71	0·114	0·058	88·0	9·7°	166°	Keine kr. Trübung.
8·20	0·124	—	Höher als der Siedepunkt.			
Lösung mit 39·5% Alkohol. Serie b.						
Untere kr. T. (man ist in der kritischen Grenze).						
6·40	0·086	—	Homogen	—	—	
6·80	0·091	—	28·8°	—	—	Schöne kr. Trübung.
Obere kr. T. (man ist aus der kritischen Grenze).						
6·80	0·091	—	69·0°	—	—	Keine kr. Trübung.
Lösung mit 39·5% Alkohol. Obere kr. T. Serie c.						
6·58	0·088	—	Homogen	—	—	
6·75	0·090	—	59·0°	—	—	
7·23	0·097	0·0065	76·6	17·6°	274°	
7·58	0·102	0·0047	85·0	8·4	179	
Lösung mit 39·5% Alkohol. Untere kr. T. Serie d.						
6·33	0·085	—	Homogen, aber bei 50°, krit. Trübung.			
6·71	0·090	—	34·9°	—	—	
7·14	0·096	0·0060	21·6	13·3°	232°	
7·53	0·101	0·0050	—14·0	7·6	147	
7·95	0·107	0·0055	+ 7·2	6·8	121	
8·40	0·113	0·0060	0·0	7·2	119	
8·90	0·119	0·0068	— 7·5	7·5	110·5	

Übersichtstabelle der in verschiedenen Serien erhaltenen Resultate.

Serie	%	Untere kr. T.	M. E.	Obere kr. T.	M. E.
c	6·58	Homogen	—	—	—
d	6·71	34·9°	—	—	—
c	6·76	—	—	59·0°	—
b	6·80	28·8	—	69·0	—
d	7·14	21·6	232	—	—
c	7·23	—	—	76·6	274
a	7·27	18·8	—	78·3	—
d	7·53	14·0	147	—	—
c	7·58	—	—	85·0	179
a	7·71	11·3	128·5	88·0	166
d	7·95	7·2	121	—	—
a	8·20	+ 4·4	106	Siedet	
d	8·40	0·0	119	—	
a	8·53	— 0·5	111	—	
d	8·90	7·5	110	—	
a	9·42	9·5	93	—	

%	M. K.	Untere kr. T.	Obere kr. T.	Anm.

β. *KBr*. M. G. = 119. Stark dissociiert in Wasser.
Löslichkeit: wie *KCl*. (Fig. 5.)

Lösung mit 18·75% Alkohol (aus der kritischen Grenze).

29·9	2·51	Homogen	—	
39·9	3·35	47·0°	72·0°	Ungenau.
41·5	3·50	33·0	Siedet	

Lösung mit 29·05% Alkohol (aus der kritischen Grenze).

24·3	2·04	Homogen	—	
28·8	2·42	16·6°	Über den Siedep.	
29·5	2·48	14·0	—	

Lösung mit 39·5% Alkohol (untere kr. T., aus der krit. Grenze für die obere Sättigungstemp.).

17·9	1·50	Homogen	—	
18·5	1·56	43·0°	70·3°	Keine krit. Trübung.
19·0	1·60	36·0	78·0	
19·2	1·62	34·0	79·5	

Lösung mit 47·05% Alkohol (aus der kritischen Grenze).

10·2	0·86	Homogen	—	
15·0	1·26	44·8°	67·5°	Ungenau.
15·5	1·30	37·5	75·5	

Lösung mit 63·7% Alkohol.

11·5	0·965	12·3°	Siedet	Übersättigt.

Lösung mit 75·2% Alkohol.

10·0	0·84	Zwei Schichten		

Nur übersättigte Lösungen zerfallen in zwei Schichten.

Lösung mit 79·5% Alkohol.

Selbst die im Siedepunkt gesättigte Lösung bleibt bei allen Temperaturen homogen.

γ. Qualitative Ergebnisse.

Die Entmischung der zwei Flüssigkeiten durch organische Körper lässt sich verwirklichen, aber nur in sehr konzentrierter Lösung; zum Beispiel bewirkt Rohrzucker nur dann Entmischung des 40%igen Alkohols, wenn seine Konzentration 28% übersteigt. — Benzophenon bewirkt die gleiche Entmischung nur in übersättigten Lösungen.

Die folgende Tabelle enthält die qualitativen Ergebnisse der Untersuchungen von **Linebarger** und der meinigen, welche die Möglichkeit einer Entmischung einer Lösung von Wasser + *n*-Propylalkohol durch Salze veranschaulichen.

Meine Untersuchungen wurden mit 40%igem Alkohol angestellt, bei wechselnder Temperatur (zwischen 0° und dem Siedepunkt), mit Salzkonzentrationen, welche der Sättigung am Siedepunkt entsprachen. **Linebarger** hat seine Untersuchungen bei 28° mit Lösungen von wechselndem Alkoholgehalt angestellt.

+ bedeutet Entmischung;

— bedeutet Ausbleiben der Entmischung wegen gleichzeitiger Löslichkeit des Salzes in Wasser und in Alkohol;

I bedeutet Ausbleiben der Entmischung wegen zu geringer Löslichkeit des Salzes.

	Li	*Na*	*K*	NH_4	*Ag*	*Ca*	*Sr, Ba*	*Mg*	*Zn, Cd*	*Hg'', Sn''*	*Cu*	*Fe''*	*Ni, Co*	*Mn*	*Pb'', Hg'*	*Al'''*	*Fe'''*	*Cr'''*	Ce^{IV}
Cl	+	+	+	+	I	+	+	—	—	—	—		—	—	I	—	—		—
Br		+	+	+	I			—	—						I				
J		—	—	+	I				—						I				
CN			+		I														
ClO_3		+	I																
NO_3		+	+	+	+	—	*Sr* — | *Ba* I	—					—		I				
OH	+	+	+	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
$C_2H_3O_2$		—	—	I	I		I	—					—	—	—				
SO_4	+	+	I	I	I	I	I	+	+	I	+	+	+	+	I		+	I	
CO_3	I	+	+	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
$Fe'''(CN)_6$			+																
$Fe^{IV}(CN)_6$			I																

2. Wasser und *n*-Propylalkohol. Die studierte Lösung enthält immer 39·5 % Alkohol. Die dritten Komponenten sind alle in Wasser sehr löslich und dissociiert, in Alkohol unlöslich.

%	M. K.	Untere Sättigungs-temperatur	Obere Sättigungs-temperatur	Anm.
α. KNO_3. M. G. = 101.				
14·876	1·473	Homogen	—	
14·95	1·480	35·3°	46·9°	Keine kr. Trübung.
15·1	1·496	28·0	53·0	
15·4	1·526	Kristallisiert	73·0	
β. K_2CO_3. M. G. = 138.				
2·22	0·161	Homogen	—	
2·57	0·186	42·5°	55·5°	Eine kr. Trübung.
2·67	0·193	27·0	69·5	
γ. $NaCl$. M. G. = 58·5.				
5·47	0·94	36·9°	53·5°	Schöne kr. Trübung.
5·73	0·98	24·5	66·5	
6·13	1·05	15·0	77·5	
δ. Na_2SO_4. M. G. = 142.				
		Serie a.		
2·36	0·166	Homogen	—	Keine kr. Trübung.
2·43	0·171	26·5°	59·0°	
2·53	0·178	Übersättigt	70·0	Etwas Lösungsmittel durch Verdampfung verloren gegangen.
2·62	0·184	—	77·0	
		Serie b.		
2·63	0·185	Übersättigt	70·0°	
2·67	0·188	—	73·5	
2·70	0·190	—	75·0	
6·15	0·433	—	Über dem Siedepunkt	
ε. NH_4Cl. M. G. = 53·5.				
7·46	1·40	Homogen	—	
8·22	1·54	40·3°	56·5°	
8·60	1·61	30·3	71·5	
8·99	1·68	22·4	81·5	
ζ. $LiCl$. M. G. = 42·5.				
12·0	3·59	38·1°	72·5°	
11·6	2·50	42·8	67·0	
11·5	2·47	44·0	65·0	Kr. Trübung.
10·9	2·33	Homogen	—	
η. $AgNO_3$. M. G. = 170.				
70·0	4·12	Homogen	—	
70·4	4·14	Übersättigt	30·0°	Schöne kr. Trübung.
73·7	4·34	—	41·2	
81·7	4·80	—	67·9	

%	M. G.	Untere kr. T.	Obere kr. T.	Anm.
ϑ. $BaCl_2$. M. G. = 208·5.				
11·7	0·562	Homogen	—	Keine kr. Trübung.
12·2	0·584	47·0°	69°	
13·3	0·639	20·8	Über dem Siedepunkt	
14·9	0·714	10·6	—	
ι. $CaCl_2$. M. G. = 111.				
8·4	0·75	Homogen	—	
8·9	0·80	47·5°	Über dem	
10·5	0·94	27·9	Siedepunkt	Keine kr. Trübung.
12·0	1·08	17·7		
13·8	1·24	11·0		
16·1	1·45	7·5		
κ. $MgSO_4$. M. G. = 120.				
2·55	0·212	Zwei Schichten von 0 bis 80°		

Bei gewöhnlicher und höherer Temperatur sind die zwei Schichten deutlich sichtbar; bei mittlerer Temperatur sind die spezifischen Gewichte und Brechungsindexe so nahe aneinander, dass die Schichten sich nur sehr langsam trennen, und dass der Meniskus nur durch die suspendierten Körperchen sichtbar wird. Dasselbe mit $CaCl_2$.

%	M. G.	Untere kr. T.	Obere kr. T.	Anm.
λ. $CuSO_4$. M. G. = 159·5.				
2·88	0·180	Homogen		Übersätt. Lösungen.
2·98	0·187	Zwei Schichten überall		

3. Wasser + Pyridin.

Ich arbeite mit einer Lösung von 29·3% Pyridin (man ist in der untern und der obern kritischen Gegend). Alle gelösten Körper sind nur in Wasser löslich und stark dissociiert.

%	M. G.	Untere kr. T.	Obere kr. T.	Anm.
α. KCl. M. G. = 74·5.				
6·41	0·86	Homogen	—	
8·75	1·17	57·1°	Über dem	
9·93	1·33	40·1	Siedepunkt	Schöne kr. Trübung.
10·45	1·40	39·0		
10·81	1·45	33·5		
β. KBr. M. G. = 119.				
21·3	1·79	Homogen	—	Keine kr. Trübung.
25·3	2·13	76·5°	Über dem Siedepunkt	
γ. K_2CO_3. M. G. = 138.				
4·58	0·332	Homogen	—	Schöne kr. Trübung.
4·80	0·348	25·3°	Höher als der Siedepunkt	
4·91	0·356	20·0	—	
4·97	0·360	17·5	—	
4·33	0·314	Homogen	—	Etwas Lösungsmittel
4·45	0·323	47·2°	76·0°	durch Verdampfung
4·51	0·327	38·8	84·0	verloren.

%	M. G.	Untere kr. T.	Obere k. T.	Anm.
δ. *LiCl*. M. G. = 42·5.				
10·1	2·12	Homogen	—	
41·8	9·84	110°	Höher als der Siedepunkt	
52·7	12·41	102	—	
ε. $NaClO_3$. M. G. = 106·5.				
66·8	6·28	Homogen	Übersättigt	
67·8	6·37	Tiefer als 0°	12·5°	
71·1	6·67	—	42·0	
90·0	8·45	—	Höher als der Siedepunkt	
ζ. NH_4NO_3. M. G. = 80.				
145	18·2	Homogen	—	Keine kr. Trübung.
149	18·6	Übers. Lösung	46·5°	
171	21·4	—	Höher als der Siedepunkt	
η. $CaCl_2$. M. G. = 111.				
25·5	2·31	Am Siedepunkt	—	
27·9	2·52	79·1°	Höher als der Siedepunkt	
ϑ. $MgSO_4$.				
2·42	0·201	51·3°	Höher als der Siedepunkt	
2·50	0·208	38·8	—	Schöne kr. Trübung.
3·66	0·305	Tiefer als der Schmelzpunkt	—	

i. Allgemeines. Tabelle von Salzen, welche die Schichtenbildung in 30%igen Pyridin—Wasser-Gemischen verursachen.

Es verursachen Schichtenbildung: KCl, KBr, KOH, KNO_2, KNO_3, KCN, $KC_2H_3O_2$, K_2CO_3, $K_3FeC_6N_6$, $NaClO_3$, Na_2HPO_4, Na_2CO_3, $LiCl$, NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $CdCl_2$.

Zu wenig löslich zur Bildung von zwei Schichten Anlass zu geben sind: K_2SO_3, $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, BaN_2O_6, Carbazol, Naphtalin, Mannit, Traubenzucker.

In den zwei Flüssigkeiten löslich; keine Schichtenbildung: KJ.

Es reagieren: $FeSO_4$, $AgNO_3$.

4. Andere Systeme.

a. Wasser + Methylalkohol + K_2CO_3 }
Wasser + Äthylalkohol + K_2CO_3 } Versuche von B. R. de Bruyn.
Wasser + Äthylalkohol + Na_2SO_4 }
Wasser + Äthylalkohol + Na_2CO_3, Versuche von Ketner.
Wasser + Äthylalkohol + NH_4NO_3, Versuche von Fleckenstein.

Bei allen diesen Systemen tritt Aussalzung ein, weil der negative Ring durch das Salz zum Vorschein gebracht wird.

b. Wasser + tert. Butylalkohol.
Mit Naphtalin. M. G. = 128. In Alkohol löslich, in Wasser nicht.

In einer 40%igen alkoholischen Lösung verursacht Naphtalin Schichtenbildung nur bei Übersättigung; dann kristallisiert es auch in der Kälte aus, was die Experimente stört.

Der untere Teil der Sättigungskurve kommt zum Vorschein bei einer Naphtalinkonzentration von 2·5%; man bemerkt dann auch eine schöne kr. Trübung; der Punkt, wo die Aussalzung anfängt, befindet sich höher als 100°.

Mit *KCl*. M. G. = 74·5. Stark dissociiert und nur in Wasser löslich.

%	M. K.	Differenz	Untere kr. T.	E.	M. E.	Anm.
45%ige alkoholische Lösung.						
1·09	0·146	—	Keine Schichtenbildung			Schwache kr. Tr.
2·06	0·276	—	52·1°	—	—	
2·74	0·368	0·092	40·1	12·0°	131	
3·33	0·447	0·078	31·9	8·2	104·5	
4·00	0·537	0·091	23·8	8·1	89	
4·92	0·66	0·123	13·6	10·2	83	
5·94	0·80	0·137	3·5	10·1	73·5	
41%ige alkoholische Lösung.						
0·80	0·107	—	Keine Schichtenbildung			
1·77	0·238	—	64·4°	—	—	
2·25	0·302	0·065	52·4	12·0°	186	
2·80	0·375	0·073	42·0	10·4	142	
3·81	0·51	0·136	28·0	14·0	102·5	
4·83	0·65	0·136	17·4	10·6	78	
6·37	0·86	0·208	3·4	14·0	67	

c. Wasser + Aceton + Naphtalin. M. G. = 128. Nur in Aceton löslich.

Versuche von Cady. Die Schichtenbildung tritt nur bei übersättigten Lösungen ein.

Wasser + Aceton + Rohrzucker. Nur in Wasser löslich.

Die kritische Gegend liegt mit schöner kritischer Trübung bei einer Konzentration von 40% Aceton.

Wasser + Aceton + *KCl*. M. G. = 74·5. Stark dissociiert und nur in Wasser löslich.

Versuche von Snell.

Der negative Ring befindet sich höher als der Siedepunkt.

d. Wasser + Essigsäure.

Die Sättigungskurve befindet sich tief unterhalb des kryohydratischen Punktes der Lösung.

Die Affinität der zwei Flüssigkeiten ist sehr stark, so dass die Aussalzung nur durch $ZnSO_4$ bewirkt werden kann; man bekommt dann eine schöne kr. Tr. Reihenfolge:

Wasser + Ameisensäure: weder durch $ZnSO_4$, noch durch $SO_4(NH_4)_2$ ausgesalzt.
Wasser + Essigsäure: nicht durch $SO_4(NH_4)_2$, sondern durch $ZnSO_4$ ausgesalzt.
Wasser + Propionsäure: durch $SO_4(NH_4)_2$ und durch $ZnSO_4$ ausgesalzt.

e. Wasser + Acetonitril.

Der negative Ring befindet sich bei gewöhnlicher Temperatur, und die Aussalzung wird schon durch 1% K_2CO_3 ausgesalzt; aber es fehlt eine kritische Trü-

bung, und die Schichten sind schwer zu unterscheiden wegen der Annäherung ihrer Brechungsindizes.

E. Wenig miteinander lösliche Flüssigkeiten.

α. System Wasser + sekund. Butylalkohol.

Resorcin und Hydrochinon bewirken die Mischbarkeit der zwei Schichten.

Mit Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$. M. G. = 100.

Löslich in Wasser und in Alkohol.

Mit der Zeit färben sich die Lösungen rot.

%	M. K.	Obere Sättigungstemp.	Untere Sättigungstemp.
Lösung mit 20% Alkohol.			
Obere Sättigungstemperatur: oberhalb des Siedepunkts.			
Untere „ 25·3.			
2·13	0·194	Höher als 80°	29·5°
5·11	0·465	Homogen.	
Lösung mit 20·5% Alkohol.			
Obere Sättigungstemperatur: höher als der Siedepunkt.			
Untere „ 24°.			
1·03	0·090	Höher als 80°	25·5°
9·42	0·856	Homogen.	
Lösung mit 35·2% Alkohol.			
Obere kr. T. = 113·5°.			
Untere „ unter dem kryohydratischen Punkt.			
5·34	0·485	Zwei Schichten überall.	
7·03	0·639	71·0°	16·5°
8·21	0·747	62·2	25·0
Lösung mit 49% Alkohol.			
Obere Sättigungstemperatur: 107·5°.			
Untere „ unter dem kryohydratischen Punkt.			
2·55	0·232	Zwei Schichten.	
5·26	0·479	81·5°	—
6·4	0·579	75·7	10·8°
7·2	0·65	71·3	15·2
8·7	0·79	60·0	24·0
10·9	0·99	Homogen.	

β. System Äther + Wasser mischen sich in allen Verhältnissen unter dem Einfluss von grossen Mengen von CdJ_2 oder von Resorcin; man beobachtet keine kritische Trübung (Fig. 7).

γ. System Nitromethan + Wasser.

Mit CdJ_2. M. G. = 366·5. Sehr löslich in Wasser und in Nitromethan.

Lösung mit 65·4% Nitromethan. Kr. T. = 103°.

Man ist in der kritischen Gegend, aber unter dem Einfluss von CdJ_2 bewegt sich diese Gegend nach den wasserärmern Lösungen.

%	M. K.	Sättigungs-temperatur	Anm.
28·6	0·78	72·2°	Schöne kr. Trübung.
29·8	0·81	70·4	
34·5	0·94	66·2	
38·3	1·05	61·4	Keine kr. Trübung.
45·8	1·25	51·7	
Gesättigte Lösung		35·7	
Lösung mit 45·6% Nitromethan.			
44·0	1·20	64·0°	Keine kr. Trübung.

Durch $HgCl_2$ und HgC_2N_2 werden Nitromethan und Wasser nicht mischbar.

δ. Durch Hydrochinon, aber nicht durch CdJ_2, werden Nitrobenzol und Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

Durch Hydrochinon und CdJ_2 (nicht durch Hg-Salze oder $CNSNH_4$) werden Benzaldehyd und Wasser mischbar. Man bemerkt eine sehr schöne kritische Trübung.

F. Die retrograde Entmischung.

1. Bei Flüssigkeitspaaren, welche eine kr. L. T. besitzen.

α. System Wasser + Triäthylamin + $C_{10}H_8$ (Fig. 4).

Man geht von einer Lösung von 0·0023 g Naphtalin in 0·24 g Triäthylamin aus, und man giesst dazu allmählich Wasser.

Zugefügte Menge Wasser	Konzentration des Amins	% von Naphtalin	Sättigungs-temperatur	Anm.
Naphtalingehalt der ursprünglichen Lösung: 0·96%.				
0·020	92·3	0·884	—	
0·066	73·6	0·705	19·1	
0·078	59·4	0·569	18·5	
0·084	49·1	0·471	18·4	keine kr. Trübung
0·080	42·2	0·404	18·3	
0·146	33·6	0·322	18·0	schöne kr. Trübung
0·118	28·8	0·276	17·5	
0·185	23·5	0·226	17·3	keine kr. Trübung
0·124	21·0	0·201	16·9	
0·115	19·1	0·183	16·5	
0·133	17·2	0·165	15·6	
0·140	15·6	0·156	14·0	Maxim. Temperatur
0·130	14·4	0·141	15·0	
0·083	13·7	0·132	17·0	Übersättigte Lösung
Lösung von 0·0056 g $C_{10}H_8$ in 0·23 g Amin, 2·435% Naphtalin.				
0·120	65·2	1·623	18·8	
0·147	45·9	1·142	18·1	keine kr. Trübung
0·122	36·5	0·910	17·6	
0·108	31·0	0·772	17·3	Schöne kr. Trübung
0·128	26·4	0·658	16·9	
0·118	23·1	0·577	16·5	
0·129	20·4	0·509	16·0	keine kr. Trübung
0·135	18·2	0·453	15·4	
0·124	15·4	0·384	14·6	
0·128	14·2	0·353	13·3	
0·117	13·2	0·329	12·5	Maxim. Temperatur
0·113	12·3	0·308	14·0	übersättigt

Die Resultate stimmen nicht überall sehr gut mit denen der Seite 197, welche jedoch genauer sind; aber weil diese letzte Tabelle reicher an numerischen Daten ist, habe ich trotzdem nach ihr das Diagramm (Fig. 4) gezeichnet.

Lösung von 0·0122 g $C_{10}H_8$ in 0·328 g Amin. 3·72% Naphtalin.

Zugefügte Menge Wasser	% Amin	% $C_{10}H_8$	Sättigungs-temperatur	Anm.
0·120	72·4	2·80	18·1	
0·137	55·2	2·14	16·8	
0·178	42·0	1·63	16·1	keine kr. Trübung
0·159	34·6	1·34	15·4	schöne kr. Trübung
0·107	31·0	1·20	14·8	
0·222	25·4	0·98	13·6	keine kr. Trübung
0·181	22·3	0·86	12·0	
0·100	20·7	0·80	10·4	Maxim. Temperatur
0·139	18·9	0·73	12·5	übersättigt

β. System *n*-Buttersäure + Wasser + $NaCl$.

Man geht von einer 3·062%igen wässerigen Lösung von $NaCl$ aus, und man giesst sie allmählich zu 0·585 g reiner Buttersäure.

Zugefügte Lösung	Sättigungstemperatur	Anm.
0·136 g	18·0°	
0·111	34·0	
0·063	40·0	
0·047	42·6	
0·037	44·2	
0·034	45·2	
0·030	45·4	
0·062	46·3	Maximale Temperatur
0·071	44·8	
0·032	44·6	
0·029	44·2	
0·131	43·0	
0·100	42·4	kr. Gegend. Schöne kr. Trübung
0·130	39·4	
0·117	37·4	
0·251	35·2	
0·211	33·7	
0·128	32·8	
0·887	26·0	

Geht man von einer 3%igen wässerigen Lösung von $NaCl$ aus und fügt dieser nach und nach Buttersäure hinzu bei einer konstanten Temperatur von 40°, zo zeigen sich folgende Erscheinungen: Die Lösung bleibt zuerst homogen; mit einem Überschuss von Säure bilden sich zwei Schichten, eine obere, reich an Säure und von grossem Volumen, und eine untere, reich an Salz, aber sehr klein — mit einem neuen Überschuss von Säure wächst die untere Schicht bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab, bis sie sich vollständig in der obern Schicht löst; doch bleibt ihr Volumen, selbst beim Maximum, immer nur ein kleiner Teil des ganzen — man hat hier eine retrograde Kondensation zweiter Ordnung.

Bei dem System Wasser + 4·864%ige Lösung von Naphtalin in Buttersäure, (kr. L. T. = 37°), beobachtet man dieselben Erscheinungen, aber in umgekehrter

Ordnung; es ist dies also eine retrograde Kondensation erster Ordnung: die Stelle der retrograden Kondensation befindet sich in den Mischungen welche reich an Wasser sind, und es ist immer die untere wässerige Schicht, welche stets das grössere Volumen hat.

2. In allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeiten.

a. Pyridin + Wasser + K_2CO_3.

Bei Zimmertemperatur gibt das System Pyridin + wässerige Lösung von K_2CO_3 entweder normale Kondensation oder kritische oder retrograde, je nach dem Prozentgehalt an K_2CO_3.

6%ige wässerige Lösung: man ist in der Gegend der normalen Kondensation; das Hinzufügen von Pyridin bringt hier zwei Schichten zum Vorschein, von denen die leichtere, an Pyridin reiche, erst von geringem Volumen ist und endlich die andere vollständig in sich löst.

4%ige wässerige Lösung: man ist in der Gegend der kritischen Kondensation, das Hinzufügen von Pyridin gibt zuerst eine homogene Mischung; wenn man sich dann dem kritischen Verhältnis $\frac{\text{Wasser}}{\text{Pyridin}}$ nähert, so zeigt sich die kritische Trübung; endlich scheidet sich die Lösung plötzlich in zwei Schichten von nahezu demselben Volumen; von diesem Augenblicke an bewirkt das Hinzufügen von Pyridin ein Wachsen der obern Schicht, während die andere abnimmt, bis die ganze Mischung homogen wird.

2%ige wässerige Lösung; man ist in der Gegend der retrograden Entmischung, die Trennung in Schichten zeigt sich nur bei einem Überschuss von Pyridin; die obere Schicht ist reich an Pyridin und immer die grössere.

Anm. Alle diese Erscheinungen der retrograden Entmischung sind ziemlich schwierig zu beobachten, denn die Zusammensetzung und die Dichte der beiden flüssigen Schichten differieren sehr wenig, so dass sie sich nur sehr langsam voneinander trennen.

b. Aceton + Wasser + K_2CO_3.

Man arbeitet mit einer 5%igen wässerigen Lösung von K_2CO_3; bei Zimmertemperatur befindet man sich in der Gegend der retrograden Entmischung; die Trennung in Schichten erfolgt sehr rasch, weil die acetonreiche Schicht viel leichter ist als die andere; aber die Refraktionskoeffizienten sind nahezu gleich, so dass der Meniskus der Trennungsfläche nur bei Anwesenheit von suspendiertem Staub zu sehen ist.

c. Norm. Propylalkohol + Wasser + KBr (Fig. 5).

Mit einer 50%igen wässerigen Lösung von KBr hat man normale Entmischung.
„ „ 30 „ „ „ „ „ „ „ retrograde „
Die alkoholische Schicht ist leichter und von grösserm Volumen bei Zimmertemperatur.

III. Bibliographie.

Ich gebe hier das vollständige Verzeichnis aller Arbeiten, welche die Systeme dreier Körper behandeln, die zwei flüssige Schichten im Gleichgewicht bilden. Dagegen habe ich im Texte selbst an den betreffenden Stellen jene Referate angeführt, welche sich nicht direkt auf das vorliegende Problem beziehen.

1. W. Alexejeff, Wied. Ann. **28**, 305 (1886).
2. A. v. Asboth, Chemiker-Zeitung 1896, 2. Semester.
3. Wilder D. Bancroft, Proc. of the Americ. Acad. **30**, 324 (1894). — Physical Review **3**, 100 (1895). — Journ. Phys. Chem. **1**, 414. 647 und 760 (1897); **3**, 217 (1899).
4. Bathrick, Journ. Phys. Chem. **1**, 157 (1897).
5. J. M. Bell, Journ. Phys. Chem. **9**, 531 (1905).
6. Blanchard, Americ. Chem. Journ. 1904, 1315.
7. Berthelot und Jungfleisch, Ann. Chim. Phys. **4**, 26. 400 (1872).
8. Brandes, Pogg. Ann. **20**, 586 (1830).
9. G. Bodländer, Diese Zeitschr. **7**, 308 (1891).
(Siehe auch Traube, Diese Zeitschr. **10**, 312 (1892)).
10. G. Bruni, Atti della Reale Accad. dei Lincei **5**, 8 (2. Semester) 141 (1899).
11. B. R. de Bruyn, Diese Zeitschr. **32**, 63 (1900).
12. C. A. Lobry de Bruyn, Recueil des travaux Chim. des Pays-Bas **11**, 112 (1892). — Diese Zeitschr. **10**, 782 (1892).
13. Hamilton P. Cady, Journ. Phys. Chem. **2**, 168 (1898).
(M. Centnerszwer, siehe Zawidzki.)
14. L. Crismer, Ann. de la Société Médico-Chirurgicale de Liège 1891, 200. — Bull. Acad. Belgique **30**, 97 (1895). — Mémoires Acad. Belgique **58** (1898). — Bull. Société Belg. des Chimistes **9**, 145 und 359 (1895); **10**, 312 (1896); **18**, 1 (1904); **20**, 294 (1906).
15. W. Dammann, Deutsches Patent Nr. 52129, — Kl. **23**, 1889. — (Referat in Friedländer, Fortschritte der Teerfabrikation **2**, 539.)
16. Norman Dodge und L. C. Graton, Journ. Phys. Chem. **2**, 498 (1898).
17. Draper, Chemical News **35**, 87 (1877).
18. Duclaux, Ann. Chim. Phys. **5**, 7. 264 (1876).
(Mac Elroy siehe Krugg.)
19. Firnhaber, Archiv des Apothekervereins in Norddeutschland **7**, 151 (1824).
20. A. Fleckenstein, Dissert. Erlangen 1905. — Physik. Zeitschr. **6**, 419 (1905).
(Follenius siehe Tuchschmidt).
21. Frankenheim, Pogg. Ann. **111**, 1 (1860).
(Graton siehe Dodge.)
22. Hantzsch und Osswald, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 643 (1899).
23. L. Henry, Bull. Acad. Belgique **3**, 27. 456 (1894).
24. W. Herz u. M. Knoch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 315 (1904); **45**, 262 (1905).
(Jungfleisch siehe Berthelot).
25. F. Jüttner, Diese Zeitschr. **38**, 56 (1901). — Dissertation Breslau 1901.
26. C. H. Ketner, Diese Zeitschr. **39**, 641 (1902). — Dissertation Leiden 1901.
27. A. Klepl, Journ. f. prakt. Chemie **25**, 526 (1882).
28. E. A. Klobbie, Diese Zeitschr. **24**, 615 (1897).
(Knoch siehe Herz.)
29. Krugg und Mac Elroy, Journal of analytical Chem. **6**, 153 und 188 (1892). — (Referat: Chem. Centralblatt 1892, II. 157).
30. Lescoeur, Ann. Chim. Phys. **7**, 9. 542 (1896).
31. A. T. Lincoln, Journ. Phys. Chem. **8**, 248 (1904).
32. C. E. Linebarger, Americ. Chem. Journ. **14**, 380 (1892).
(Lobry de Bruyn siehe de Bruyn.)

33. Raymundus Lullus, A. D. **12**, 35. — (Referat: Kopp, Gesch. der Chemie.)
(MacElroy siehe Krugg.)
34. P. A. Meerburg, Diese Zeitschr. **40**, 641 (1902).
35. W. Middleberg, Diese Zeitschr. **43**, 305 (1903).
(M. Mouline siehe Vézès.)
(Neuberg siehe Traube.)
36. G. S. Newth, Journ. of the Chem. Soc. London **77**, 775 (1900).
(Osswald siehe Hantzsch.)
37. Parmentier, Compt. rend. de l'Acad. de Paris **104**, 686 (1887); **122**, 135 (1896).
38. H. Pfeiffer, Diese Zeitschr. **9**, 444 (1892).
39. B. S. Proctor, Chem. News **9**, 25 (1864).
40. H. Schiff, Lieb. Ann. **118**, 362 (1861).
41. Schreinemakers, Diese Zeitschr. **22**, 93 und 515; **23**, 417 und 649 (1897). **25**, 305 und 543; **26**, 236 (1898); **27**, 95; **29**, 577; **30**, 460 (1899); **33**, 74 und 78 (1900).
42. Schuncke, Diese Zeitschr. **14**, 331 (1894).
43. J. F. Snell, Journ. Phys. Chem. **2**, 457 (1898).
44. S. F. Taylor, Journ. Phys. Chem. **1**, 301. 461 und 543 (1897).
(Thompson siehe Wright.)
45. J. Traube und Bodländer, Deutsches und englisches Patent über die Aussalzung zwischen Alkohol und Fuselöl durch KOH, $NaOH$ und $SO_4(NH_4)_2$.
46. J. Traube und O. Neuberg, Diese Zeitschr. **1**, 509 (1887).
47. Tuchschmidt und Follenius, Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 583 (1871).
48. Valenta, Dinglers Polytechn. Journ. **252**, 296 (1884).
49. M. Vézès und M. Mouline, Bull. Soc. Chem. Paris [3], **31**, 1043 (1904).
50. John Waddell, Journ. Phys. Chem. **2**, 233 (1898).
51. Wright und Thompson, Proc. of the Roy. Soc. of London **45**, 461 (1889); **48**, 25 (1890); **49**, 156 und 174 (1891).
52. Zawidzki und M. Centnerszwer, Drud. Ann. **19**, 426 (1906).

Schluss.

1. Die kritische Lösungstemperatur zweier Flüssigkeiten folgt bei dem Zusatz von nur in der einen Flüssigkeit löslichen festen Körper Gesetzen, welche den von Centnerszwer und van 't Hoff für die kritische Verdampfungstemperatur entdeckten Gesetzen vollkommen analog sind.

2. Wenn der dritte Stoff in den beiden Flüssigkeiten löslich ist, so erhöht er ihre gegenseitige Löslichkeit; die Anwendung dieses Prinzips auf wenig lösliche Flüssigkeiten ermöglicht es häufig, ihren kritischen Punkt bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichen.

3. Wendet man diese Gesetze auf mischbare Flüssigkeiten an, so folgt daraus die Existenz einer negativen Sättigungskurve. Diese Theorie kann zur Erklärung anderer anomaler Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen dienen.

4. Bei der nähern Verfolgung der Ähnlichkeit zwischen der kritischen Verdampfungs- und der kritischen Lösungstemperatur findet man bei der letztern namentlich die retrograde Entmischung und Erstarrung.

5. Es wurde ein Versuch angegeben, welcher beweist, dass der vollkommene Parallelismus zwischen den kritischen Verdampfungs- und Lösungserscheinungen nicht die Folge eines willkürlichen Vergleiches, sondern einer wirklichen Kontinuität ist.

6. Die kritische Trübung ist das beste Mittel, um die Lage des kritischen Punktes zu finden.

7. Alle angegebenen Gesetzmässigkeiten lassen sich in gleicher Weise auf die untere kritische Lösungstemperatur anwenden, obwohl diese kein direktes Analogon bei den Verdampfungserscheinungen haben.

Es freut mich, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Rothmund, für die wertvollen Ratschläge, die er mir sowohl in theoretischer Beziehung, wie bei der praktischen Ausführung dieser Arbeit erteilt hat, und für das unermüdliche Interesse, mit dem er meinen Versuchen folgte, meinen besten Dank sagen zu können.

Prag, Physikalisch-chemisches Institut der deutschen Universität,
1. Juli 1906.

Die photochemische Oxydation von Jodwasserstoff durch Sauerstoff.

Von

Joh. Plotnikow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — I. Versuche im Dunkeln: a. Die Versuchsmethode. b. Nomenklatur. c. Vorversuche, Reproduzierbarkeit und Einfluss der O_2-Konzentration. d. Abhängigkeit von der KJ-Konzentration. e. Abhängigkeit von der HCl-Konzentration. f. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten. g. Katalytische Einflüsse. — II. Die Versuche im Lichte: a. Die Versuchsmethode. b. Reproduzierbarkeit der Versuche, Reaktionsordnung in bezug auf O_2 und der Vergleich mit der Dunkelreaktion. c. Vorversuche über die Lichtabsorption der Bestandteile. d. Bestimmung der wirksamen Strahlen. e. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Lichtintensität. f. Einfluss der KJ-Konzentration. g. Einfluss der HCl-Konzentration. h. Temperaturkoeffizient. i. Allgemeine Bemerkungen. k. Zusatz fremder Stoffe. — III. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

Einleitung.

Für eine photochemische Untersuchung, die demnächst gemeinsam mit Prof. Luther veröffentlicht wird, war es erforderlich, die Photokinetik der Reaktion $HJ + O_2$ zu kennen. Diese Reaktion ist zwar schon wiederholt gemessen worden, jedoch liegen weder Beobachtungen für die Dunkelkinetik vor, noch waren die Messungen mit definierten O_2-Konzentrationen ausgeführt[1]).

Meine eigenen Untersuchungen zeigten mir so viel Interessantes, dass ich sie viel weiter ausdehnte, als es der vorliegende Zweck ver-

[1]) Loew, Fortschritte der Phys. **1869**, **413** (erste Beob. über Jodausscheidung im Lichte). — Battandier, Zeitschr. f. anal. Chem. **1877**, **114**; Downes und Blunt, Chem. Centralbl. **1880**, 6 (geben an, dass die Oxydation nur bei Anwesenheit von O_2 stattfindet). — Leeds, Jahresb. d. Chem. **1879**, **182**; **1880**, **195**, **235**; Phot. News 228; Phil. Mag. (5) **10**, 89 (1880); Chem. News **42**, **147**, 280; Beib. Ann. Phys. **1880**, **730**; Pharm. Trans. (3) **9**, 1017 (die erste umfangreiche Arbeit über diese Frage). — A. de Hemptinne, Diese Zeitschr. **26**, 728 (1898) (stud. den Einfluss der Konzentrationsänderung). — Hartley, Proc. Chem. Soc. **1892**, 188. Pinnow, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2528 (1901); Journ. f. prakt. Chem. **63**, 239 1901). — Straub, Arch. f. exp. path. Pharm. **1904**, 873. — Gomberg, Ber. d. d. ch. Ges. **35**, 133 (1902) (studierten den Zusatz fremder Stoffe).

langte. In Anbetracht der geringen Zahl quantitativ gemessener photochemischer Reaktionen beansprucht diese Untersuchung ein selbständiges Interesse, und ich veröffentliche sie daher getrennt von der spätern Arbeit.

I. Versuche im Dunkeln.

a. Die Versuchsmethode.

Der zu den Versuchen im Dunkeln benutzte Reaktionsapparat (Fig. 1) bestand aus einem 30 cm hohen und 6 cm breiten Glasrohre *A*, welches mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel versehen war. Der ganze Apparat war von aussen mit schwarzem Lack bestrichen und von einer Bleihülse umgeben. Das Rohr *A* befand sich in einem Thermostaten, und mittels eines am untern Ende des Rohres *A* angeschmolzenen, mehrfach gebogenen Rohres *C*, konnte man zu jeder Zeit beliebige Quanten des Reaktionsgemisches aus ihm abfliessen lassen. Ein Glasschwimmer *B* trennte die Reaktionsflüssigkeit von der Luft. Je länger der Schwimmer, und je besser er an das Rohr *A* angepasst ist, desto besser isoliert er. Dieser Apparat hatte sich schon früher bei den Versuchen mit O_3-Lösungen sehr gut bewährt.

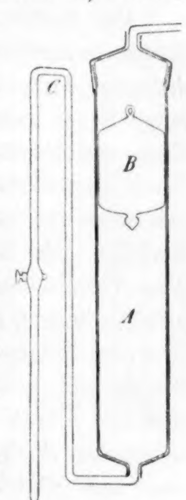


Fig. 1.

Der Thermostat befand sich in einem dunkeln Zimmer, und alle Manipulationen, wie das Zusammengiessen der Reaktionsbestandteile u. a. wurden beim roten Lichte vorgenommen (welches, wie Vorversuche ergaben, ohne Wirkung auf die Reaktion ist). Die Reaktionsbestandteile hatten dieselbe Temperatur, bei welcher die Reaktion stattfinden sollte, was auf die bekannte Weise erzielt wurde, dass man nämlich die Lösungen vor Beginn des Versuchs eine Zeitlang im Thermostaten stehen liess. Zur Herstellung der Jodkaliumlösung wurde das reine Kahlbaumsche Jodkalium (zweimal umkristallisiert) benutzt. Als Säure wurde reine konzentrierte Salzsäure genommen. Sauerstoff wurde aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 hergestellt und in einem Gasometer über Wasser aufbewahrt. Vor dem Einleiten des Gases in reines destilliertes Wasser zur Herstellung der Sauerstofflösung passierte es eine Reihe von Waschflaschen mit KJ, Permanganat und reinem Wasser. Die auf solche Weise dargestellte Sauerstofflösung wurde in einem 15 Liter haltenden Kolben aufbewahrt. Zum Abmessen der Lösung konnte man Pipetten nicht verwenden, weil die O_2-Konzentration durch den Unterdruck ver-

ändert wurde. Die Lösung wurde daher mit Messgefässen abgemessen. Das bei der Reaktion freiwerdende Jod wurde mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator titriert. Die Thiosulfatlösung wurde mittels $K_2Cr_2O_7$ und KJO_3 eingestellt und alle zwei bis drei Wochen kontrolliert. Die Titration selbst erfolgte auf folgende Weise: in ein kleines Kölbchen wurden ungefähr 25 ccm der Lösung aufgenommen, dabei mussten natürlich die ersten paar ccm, die sich im Ausflussrohre befanden, weggeworfen werden. Dann wurden von dieser Lösung mit einer Pipette 20 ccm zur Titration entnommen.

Der Endtiter, d. h. die nach Verbrauch der gesamten zugesetzten Menge Sauerstoffs entsprechende Menge ausgeschiedenen Jods, wurde auf zwei Arten bestimmt. Erstens direkt, d. h. die Reaktion wurde so lange laufen gelassen, bis der Titer konstant blieb, was praktisch dem Ende der Reaktion entspricht. Auf diese Weise waren aber Fehler durch allmähliches Eindringen von O_2 nicht ausgeschlossen. Dies gilt besonders für kleine Konzentrationen und tiefe Temperaturen, wo die Reaktion sehr langsam verläuft. Deshalb wurde immer sofort nach dem Vermischen der Reaktionsbestandteile ein Teil des Reaktionsgemisches in drei, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Flaschen (100 ccm Volumen) unter Vermeidung von Luftblasen abgefüllt und die Stöpsel mit geschmolzenem Paraffin vergossen. Zur Vollendung der Reaktion wurden die Flaschen an starkes Licht gestellt und nach verschiedenen Zeitintervallen titriert. Die letzten zwei Titer müssen gleich sein und geben uns den Endtiter des Jods, bzw. die Anfangskonzentration des Sauerstoffs an. Meiner Meinung nach kann diese einfache lichtanalytische Methode in manchen Fällen zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Lösungen benutzt werden.

b. Nomenklatur.

In den folgenden Tabellen haben die Buchstaben die folgenden Bedeutungen:

T = Temperatur,

t^m = Zeit in Minuten,

C = Konzentration des Sauerstoffs $\left(\text{nach } \frac{O}{2} \text{ pro Liter gerechnet}\right)$.

K = $0{\cdot}4343\,k$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$= \log \frac{C_0}{C_0 - C} : t,$$

α, β = logarithmische Temperaturkonstanten.

c. **Vorversuche, Reproduzierbarkeit und Einfluss der O_2-Konzentration.**

Die quantitativen Vorversuche über die Reaktion:

$$2KJ + 2HCl + O = J_2 + H_2O + 2KCl$$

ergaben, dass bei grossem Überschusse von KJ und HCl gegenüber dem Sauerstoff die Abnahme der Sauerstoffkonzentration mit der Zeit nach einer Reaktion erster Ordnung erfolgt.

Unabhängige Versuche mit gleichen Konzentrationen der Reaktionsbestandteile ergaben eine gute Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

d. Abhängigkeit von der KJ-Konzentration.

$T = 30°$. $HCl = 1·94$-norm.

Tabelle 1.

$KJ = 0·0758$-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·125	—
120	0·925	7·1
300	0·675	7·4
420	0·550	7·4
540	0·450	7·4
		Mittel 7·3

Tabelle 2.

$KJ = 0·1516$-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
60	0·900	12·8
120	0·775	11·8
180	0·650	12·1
240	0·575	11·3
300	0·500	11·1
360	0·412	11·5
600	0·225	11·3
		Mittel 11·7

Tabelle 3.

$KJ = 0·3032$-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
60	0·800	21·4
120	0·600	21·1
180	0·450	21·0
240	0·375	19·0
360	0·250	17·6
600	0·150	14·2
		Mittel 19·0

Tabelle 4.

$KJ = 0·6064$-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
60	0·700	31·0
120	0·450	31·5
180	0·325	29·0
240	0·225	28·3
		Mittel 29·9

Zur Bestimmung der KJ-Exponenten wurde die van 't Hoffsche Formel benutzt. Die Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffabnahme ist:

$$K.10^4 = a.(KJ)^x.(HCl)^y,$$

worin a die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, (KJ) die KJ-Konzentration mit ihrem Exponenten x und (HCl) die Konzentration der HCl mit ihrem Exponenten y bedeuten.

In unserm Falle ist HCl konstant und deshalb auch:

$$a.(HCl)^y = \text{konst.} = b$$

und:

$$K.10^4 = b.(KJ)^x.$$

Hieraus lässt sich aus zwei verschiedenen Konzentrationen des KJ:

$$x = \frac{\log K_1 - \log K_2}{\log (KJ)_1 - \log (KJ)_2}$$

berechnen.

In der Tabelle 5 sind die aus verschiedener Kombination je zweier der oben angegebenen Versuche berechneten x-Werte angegeben.

Tabelle 5.

Kombination der Versuche	x	Kombination der Versuche	x
4—3	0·65	3—2	0·70
4—2	0·68	3—1	0·69
4—1	0·68	2—1	0·68
			Mittel 0·68

Dieser Mittelwert des Exponenten 0·68 ist rund $^2/_3 = 0·67$, und man kann deshalb annehmen, dass:

$$K.10^4 = b.(KJ)^{2/3}.$$

Zur Kontrolle wurde noch $b = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}}$ berechnet, und es ist, wie Tabelle 6 zeigt, die Konstanz von b befriedigend.

Tabelle 6.

Versuch	(KJ)	$K.10^4$	$b = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}}$	Berechnet $K.10^4 = 41·4.(KJ)^{2/3}$
4	0·6064	29·9	41·7	29·7
3	0·3032	19·0	42·0	18·7
2	0·1516	11·7	41·0	11·7
1	0·0758	7·3	40·8	7·4
			Mittel 41·4	

Eine ebenso gute Übereinstimmung zeigen die berechneten $K.10^4$-Werte mit den gefundenen.

e. Abhängigkeit von der HCl-Konzentration.

$T = 30^{\circ}$.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 7.			Tabelle 8.			Tabelle 9.		
KJ = 0·0926-norm.			KJ = 0·0862-norm.			KJ = 0·0758-norm.		
HCl = 0·592- „			HCl = 1·103- „			HCl = 1·94- „		
0	1·100	—	0	1·200	—	0	1·125	—
120	1·025	2·5	72	1·112	4·6	120	0·925	7·1
252	0·950	2·5	138	1·025	5·0	300	0·675	7·4
360	0·900	2·4	276	0·900	4·5	420	0·550	7·4
480	0·850	2·3	450	0·750	4·5	540	0·450	7·4
720	0·725	2·5	522	0·700	4·5			Mittel 7·3
1200	0·550	2·5	1392	0·275	4·6			
1440	0·450	2·7			Mittel 4·6			
		Mittel 2·5						

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 10.			Tabelle 11.		
KJ = 0·0556-norm.			KJ = 0·0455-norm.		
HCl = 3·56- „			HCl = 4·37- „		
0	0·837	—	0	0·812	—
60	0·662	17·0	60	0·600	21·9
120	0·537	16·0	120	0·462	20·4
180	0·437	15·7	180	0·350	20·3
240	0·362	15·2	240	0·287	18·8
360	0·237	15·2	360	0·162	19·4
480	0·137	16·3	480	0·0875	20·2
		Mittel 15·9			Mittel 20·2

In diesem Falle ist:

$$K.10^4 = a.(KJ)^{2/3}(HCl)^y$$

und die van 't Hoffsche Formel erhält folgende Gestalt:

$$y = \frac{(\log K_1 - \log K_2) - {}^2/_3\,[\log (KJ)_1 - \log (KJ)_2]}{\log \log (HCl)_1 - (HCl)_2}.$$

In Tabelle 12 sind die berechneten y-Werte angegeben:

Tabelle 12.

Versuchskombination	y	Versuchskombination	y
11— 8	1·4	9—8	1·0
11— 7	1·3	9—7	1·0
8— 7	1·1	10—7	1·2
11—10	1·8	10—8	1·3
11— 9	1·7	10—9	1·6
			Mittel 1·34

Bei diesen Versuchen sind die Werte von y ziemlich schwankend. Das Mittel 1·34 ist fast gleich ${}^4/_3 = 1{\cdot}33$. Also kann man $y = {}^4/_3$ annehmen. Dann wird:

$$K.10^4 = a.(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3}$$

und:

$$a = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3}}$$

sein. In der Tabelle 13 sind die berechneten Werte für a, ebenso auch für $K.10^4$ angegeben.

Tabelle 13.

Versuch	(KJ)	(HCl)	$K.10^4$	$a = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3}}$	Berechnet $K.10^4 = 20{\cdot}8(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3}$
11	0·0455	4·37	20·2	22·2	19·0
10	0·0556	3·56	15·9	20·1	16·6
9	0·0758	1·94	7·3	16·8	9·0
8	0·0862	1·103	4·6	20·6	4·6
7	0·0926	0·592	2·5	24·6	2·1
				Mittel 20·8	

Auf Grund der Gleichung $a.(HCl)^y = b$ lässt sich a auch aus den frühern Versuchen mit konstanter HCl-Konzentration berechnen, nämlich $a.1{\cdot}94^{4/3} = 41{\cdot}4$ oder $a = 17{\cdot}1$. Es zeigt sich also eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Werte $a = 20{\cdot}8$.

Das Mittel aus beiden ist gleich 19·0.

f. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Die angewandten Konzentrationen waren:

KJ = 0·0862-norm., HCl = 1·103-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 14.			Tabelle 15.		
$T = 30^0$.			$T = 17{\cdot}8^0$.		
0	1·200	—	0	1·075	—
72	1·112	4·6	600	0·900	1·28
138	1·025	5·0	1200	0·750	1·30
276	0·900	4·5	1800	0·637	1·26
450	0·750	4·5	2400	0·537	1·25
522	0·700	4·5	3000	0·450	1·26
1392	0·275	4·6	3600	0·375	1·27
		Mittel 4·6	4200	0·312	1·28
			4800	0·250	1·32
					Mittel 1·28

Daraus ergibt sich die logarithmische Temperaturkonstante der Reaktion:

$$a = \frac{\log K_1 - \log K_2}{T_1 - T_2} = 0{\cdot}04554, \text{ d. h. } {}_TK = {}_1K.10^{0{\cdot}0455\,T}$$

und der gewöhnliche Temperaturkoeffizient pro 10°:

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 2{\cdot}86.$$

Vereinigt man dieses Resultat mit den Bestimmungen der Ordnung der Reaktion, so ergibt sich als allgemeine Formel für den Verlauf der Dunkelreaktion:

$$-\frac{d(O_2)}{dT} = {}_1K\,10^{0{\cdot}0455.T}\,(O_2)(HCl)^{4/3}(KJ)^{2/3}$$

$${}_1K = 3{\cdot}3.10^{-17} \text{ (Konz. in Mol/Liter, } T_{\text{abs.}}).$$

g. Katalytische Einflüsse.

Diese Versuche sind hauptsächlich zu dem Zwecke angestellt worden, um zu sehen, wie gross die Empfindlichkeit dieser Reaktion für Verunreinigungen ist. Die Resultate sind die folgenden: $Mn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$

$T = 30^\circ$; $KJ = 0{\cdot}278$-norm; $HCl = 0{\cdot}592$-norm.

Tabelle 16.

Ohne Katalysatoren

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
72	1·050	5·5
144	0·975	5·0
216	0·900	4·9
336	0·800	4·7
450	0·700	4·8
1140	0·325	4·8
1530	0·225	4·7
	Mittel	4·9

Tabelle 17.

Kupfer = 0·00005($CuSO_4.5aq$ pro Lit.)

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
144	0·800	11
264	0·600	11
384	0·475	10
480	0·375	10
	Mittel	10·5

Tabelle 18.

Mangan = 0·00005 $MnCl_2.4\,aq$ pro Lit.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
60	1·062	5·7
132	0·975	5·4
252	0·875	4·7
480	0·700	4·5

Tabelle 19.

Blei = 0·00005 $Pb(NO_3)_2$ pro Liter

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
66	1·000	9·2
126	0·950	6·6
246	0·850	5·3
396	0·725	5·0
528	0·650	4·7
1920	0·100	5·5

Tabelle 20.

Eisen = 0·00005 $FeSO_4.7\,aq$ pro Lit.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
60	0·900	17·7
120	0·750	15·5
240	0·550	13·3
372	0·437	11·3
510	0·350	10·0
1440	0·150	6·1

Tabelle 21.

Eisen + Kupfer = 0·00005 $FeSO_4.7\,aq$ + 0·00005 $CuSO_4.5\,aq$ pro Lit.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
60	0·925	15·7
120	0·800	13·1
240	0·600	11·8
372	0·450	11·0
510	0·350	10·1
1440	0·100	7·3

Tabelle 22.

Salpetrige Säure = 0·00006 KNO_2 pro Liter

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
60	—	—

Tabelle 23.

Salpetrige Säure = 0·00002 KNO_2 pro Liter

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
36	0·475	107·0
48	0·400	62·0
72	0·350	24·0
96	0·300	28·0
276	0·250	4·4
1440	0·150	1·9

Tabelle 24.

Salpetrige Säure = 0·000 00006 KNO_2 pro Liter

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·150	—
30	1·000	20·2
60	0·900	15·2
120	0·850	4·1
180	0·800	4·4
300	0·750	2·2
1140	0·300	3·5

wirken garnicht, $Cu^{\cdot\cdot}$ verdoppelt bei der angewandten Konzentration die Geschwindigkeit, $Fe^{\cdot\cdot}$ beschleunigt anfangs ziemlich stark, aber die Wirkung nimmt mit der Zeit ab, ebenso verhält sich auch das Gemisch von $Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$. Aus allem geht hervor, dass diese Einflüsse gegenüber der stark beschleunigenden Wirkung des Lichtes nicht in Betracht kommen. Ganz anders aber verhält sich Kaliumnitrit (KNO_2), welches, wie die Tabelle 22 zeigt, die Reaktion in sehr kurzer Zeit zu Ende bringt. Wenn man es in kleinern Mengen anwendet, so beschleunigt es anfangs sehr stark, dann nimmt aber die Wirkung sehr schnell ab. Noch in der Konzentration 0·000 00006-norm. wirkt es ziemlich stark beschleunigend, und, wie die Tabelle 24 zeigt, nimmt auch hier die Wirkung rasch ab. Es sei noch bemerkt, dass in den Tabellen 23 und 24 die Konstanten aus je zwei aufeinanderfolgenden Messungen be-

rechnet sind. Diese Abnahme der katalytischen Wirkung ist allem Anscheine nach einer Zersetzung der HNO_2 zuzuschreiben. Dieselbe ist von Montemartini[1]) untersucht worden, und er gibt an, dass die Zersetzung in verdünnten Lösungen nach der ersten Ordnung erfolgt.

Diese so starke katalytische Wirkung hat ganz unwillkürlich zu dem Gedanken geführt, dass vielleicht beim Belichten der Lösung, in der Sauerstoff und immer Spuren von Stickstoff vorhanden sind, unter dem Einflusse des Lichts sich NO bildet und auf die Reaktion katalytisch wirkt. Gelegentliche Versuche und Beobachtungen scheinen aber diese Hypothese nicht zu unterstützen.

II. Versuche im Lichte.

a. Die Versuchsmethode.

Bei der Untersuchung der Reaktion im Lichte wurde folgende Versuchsanordnung verwendet. Als Lichtquelle diente eine von Schott in Jena bezogene, sogenannte Uviollampe (Quecksilberbogenlampe). Diese Lampe hatte 2·2 cm Durchmesser und war 40 cm lang. (Es wurde auch eine zweite von 60 cm Länge benutzt.)

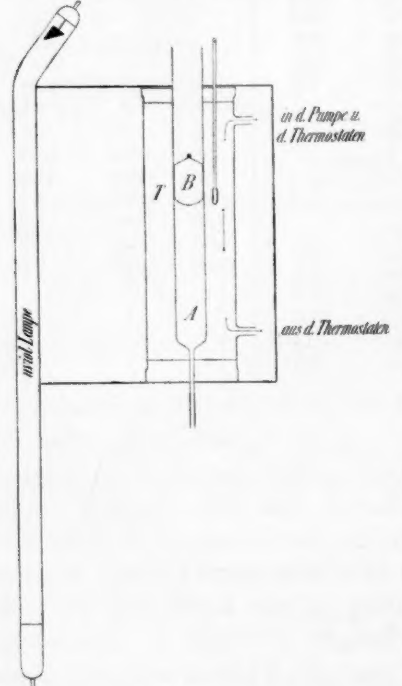


Fig. 2.

Als Reaktionsgefäss (Fig. 2) wurde ein Glasrohr A von 40 cm Länge und 3 cm Breite benutzt; in diesem befand sich ein Glasschwimmer B von 4 cm Länge (Berührungszone). Dieses Rohr A war in einem 30 cm langen und 6 cm breiten Rohre T mittels zweier durchbohrter Korke genau konzentrisch befestigt. Ein enges, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehenes Ausflussrohr erlaubte, zu beliebiger Zeit dem Reaktionsrohre A beliebige Mengen des Reaktionsgemisches zu entnehmen. Mittels eines Wasserkreislaufs (Thermostat, Gefäss T, Pumpe, — Thermostat) konnte das Reaktionsgemisch im Gefäss A auf jede beliebige Temperatur konstant gehalten werden. Das

[1]) Rend. Acc. Linc. **6**, 263 (1890).

Gefäss T konnte auch als Lichtfilter benutzt werden. Die obere Hälfte (oben positiv) der Uviollampe sendet, wie sich zeigte (siehe w. u.), in der ganzen Länge von 20 cm (resp. 30 cm) gleichmässiges Licht aus, welches bei passender Regulierung des Stroms und der Zimmertemperatur während mehrerer Tage seine Intensität nicht merklich verändert.

Wenn das Reaktionsrohr A der Lampe parallel und in gleicher Höhe mit dem obern Teile der Lampe gestellt wird, so wird es in seiner ganzen Länge gleichmässig bestrahlt. Somit sind alle Bedingungen, die für Untersuchung einer photochemischen Reaktion notwendig sind (monochromatisches konstantes Licht, konstante Temperatur), erfüllt. Es wurden drei solche „Lichtthermostaten" zur Untersuchung der Reaktion benutzt. Dieselben befanden sich in einem mattgeschwärzten Blechkasten auf einem festen Stativ in gleichem Abstande von der Lampe. Man kann natürlich auch mehr Reaktionsgefässe rings um die Lampe stellen. Umgekehrt, falls man die Lichtintensität verstärken will, so stellt man rund um das Reaktionsgefäss mehrere Lampen. Die Lichtschwächung wird am besten durch Umwickeln der Gefässe mit Seidenpapier erzielt.

Die Prüfung der Lampe auf die Verteilung der photochemischen Wirksamkeit über die Länge erfolgte auf folgende Weise: ein 2·5 cm dickes Glasrohr, von derselben Länge wie die Lampe, wurde parallel zu derselben in einem Abstande von 10 cm und in gleicher Höhe mit der Lampe aufgestellt. Durch eine besondere Vorrichtung konnte das Rohr von dem Lichte der Lampe vollständig abgeblendet werden. Nachdem es mit dem Reaktionsgemische im Dunkeln gefüllt war (mit dem Schwimmer oben), wurde es ungefähr 10 Min. bestrahlt und das Licht dann wieder abgeblendet. Dann wurden zehnmal nacheinander je $^1/_{10}$ der Flüssigkeit ohne umzuschütteln abgelassen und die Konzentration des gebildeten Jods in jedem Anteil bestimmt.

Auf diese Weise wurde die Flüssigkeitssäule der Länge nach in zehn Abschnitte geteilt und in jedem die Lichtwirkung durch das freigewordene Jod bestimmt. Weiter unten sind die Resultate dieser Kontrollmethode angegeben. Es sei bemerkt, dass bei senkrechter Stellung der Lampe der positive Pol sich oben befand. Das Kontrollrohr wurde parallel zu und in gleicher Höhe mit der 60 cm langen Lampe in einem Abstande von 12 cm aufgestellt. Die Belichtungsdauer war 15 Min. gleich. Die Titration [im ccm $^1/_{400}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung] der zehn Teile ergab folgende Konzentrationsverteilung:

oberes Zehntel unteres Zehntel

→ 2·4; 2·4; 2·4; 2·4; 2·4; 2·3; 2·2; 2·15; 2·1; 1·8. →



Beim negativen Pol war also die kleinste Wirkung, dann wächst sie bis zur Rohrmitte und bleibt dann konstant (nur in der Nähe des positiven Pols wächst sie wieder).

Derselbe Versuch wurde nun an der obern Hälfte [Abstand 10 cm, Belichtung 10 Min.] mit dem Reaktionsgefäss wiederholt, und er ergab in den drei Teilen zu $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens die Konzentrationen 2·2; 2·2; 2·2. Dasselbe Verhalten zeigte auch die andere (40 cm lange) Lampe. Dem entsprechend wurde die in der Fig. 2 angegebene gegenseitige Lage, die eine konstante Bestrahlung aller Teile gewährleistet, verwendet. Zum Schlusse dieses Kapitels seien noch einige Bemerkungen über die Handhabung der Uviollampe gemacht.

Die Erfahrung zeigte, dass jeder auch noch so kleine Beschlag des Lampenrohrs mit metallischem Quecksilber die Lichtintensität der Lampe sehr stark verändert, und zwar manchmal so unregelmässig, dass das Bild des Reaktionsverlaufs vollständig verzerrt wird; deshalb ist es sehr wichtig, dass das Lampenrohr vollständig rein ist. Diesem Übelstande ist durch Regulierung von Strom und Zimmertemperatur sehr leicht abzuhelfen. Aus dem gleichen Grunde bringt man die Reaktion auch nicht gleich nach dem Stromschluss (dem Anzünden der Lampe) in Gang, sondern lässt die Lampe etwa eine halbe Stunde lang brennen. Der chemische Teil der Versuchsanordnung bleibt der frühere.

b. Reproduzierbarkeit der Versuche, Ordnung der Reaktion in bezug auf Sauerstoff und Vergleich mit der Dunkelreaktion.

Es stellte sich alsbald heraus, dass die Reaktion in bezug auf Sauerstoff erster Ordnung ist und ohne „photochemische Induktion" und Nachwirkung verläuft, wofür eventuell alle folgenden Versuche als Beweis dienen. Die Reproduzierbarkeit der Konstanten bei gleichzeitig und mit derselben Konzentration angestellten Versuchen geht aus dem folgenden Vergleiche der Versuche hervor: Tabellen 57—52 ($K = 173$, 170), Tabellen 92—93 ($K = 81$, 80), Tabellen 95—96 ($K = 32$, 33). Mit den drei vorhandenen Apparaten konnte man drei Versuche auf einmal ausführen. Wenn es die Zeit erlaubte, so konnte man am selben Tage, ohne die Lampe auszuschalten, noch drei andere Versuche anstellen, so dass man sicher sein konnte, dass die ganze Versuchsreihe bei praktisch unveränderter Lichtintensität stattfand. Wenn es nötig war, an verschiedenen Tagen vergleichbare Versuche auszuführen, wurde jedesmal ein Kontrollversuch über die Intensität gemacht, indem man die Werte von K unter den gleichen übrigen Bedingungen bestimmte. Solche Versuche erwiesen entweder, dass die Lichtquelle konstant ge-

blieben war, oder aber gaben ein Mittel an die Hand, an die gefundenen Werte Korrekturen anzubringen. Meistens genügte eine Reihe von fünf oder sechs Versuchen zur Lösung einer bestimmten Frage, so dass diese Methodik nur selten angewendet zu werden brauchte.

Die unter gleichen Bedingungen zu verschiedener Zeit angestellten Versuche: Tabellen 35—32—29 ($K = 38, 39, 38$), Tabellen 54—94 ($K = 55{\cdot}5, 53{\cdot}5$), [Abstand 25 cm], Tabellen 77—69 ($K = 52, 52$) zeigen uns, dass die kleine Lampe [40 cm Länge] während dreimonatlicher ununterbrochener Arbeit fast gar nichts von ihrer Intensität verloren hat, während dagegen die grössere (60 cm): Tabellen 39, 44, 87, 98 ($K = 71, 76, 82, 69$) eine grosse Unregelmässigkeit zeigt, schwer zu regulieren war und nach einmonatlicher Arbeit ausser Gebrauch gesetzt wurde.

Um eine angenäherte Vorstellung von der Aktivität der Lampen zu haben, wurde eine und dieselbe Lösung im Lampen- und Sonnenlichte untersucht. Hierbei wurde geprüft, ob die Ordnung der Reaktion von der Lichtstärke abhängig ist.

In folgenden Tabellen sind:

$T = 18^{\circ}$, $KJ = 0{\cdot}0758$-norm., $HCl = 1{\cdot}94$-norm.

Tabelle 25.
Lampe (60 cm); Abstand 10 cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·200	—
9	1·012	82
19	0·850	79
29	0·700	81
39	0·575	82
49	0·475	82
60	0·387	82
80	0·250	85
100	0·162	87
120	0·125	82
		Mittel 82

Tabelle 26.
Lampe (40 cm); Abstand 10 cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·325	—
5	1·125	142
15	0·725	174
18	0·650	172
20	0·600	172
23	0·525	174
26	0·450	180
30	0·375	183
33	0·325	185
		Mittel 173

Tabelle 27.
Sonnenlicht
(27. April 1906; 4—5 Uhr Nachm.)

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
11	0·700	178
20	0·500	171
30	0·350	166
40	0·225	172
50	0·100	208
		Mittel 179

Tabelle 28.
Sonnenlicht
(18. Juli 1906; 3 Uhr Nachm.)

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·187	—
2	0·862	695
5	0·512	730
10	0·225	722
		Mittel 716

Die vorliegenden Tabellen zeigen, dass die Ordnung der Sauerstoffabnahme mit der Änderung der Lichtstärke 1 : 10 sich nicht verändert. Vergleicht man $K = 1 \cdot 3$, Tabelle 15 mit $K = 173$, Tabelle 26 ($T = 18^0$), so sieht man, dass die Dunkelreaktion nur $0 \cdot 7\,^0/_0$ der Lichtreaktion ausmacht.

c. Vorversuche über die Lichtabsorption der Reaktionsbestandteile.

Ehe die eigentliche Untersuchung beginnen konnte, musste ich mich vergewissern, ob die Versuchslösung stark Licht absorbierend ist, und ob eine Änderung der Lichtabsorption während der Reaktion Komplikationen hervorruft. Hierzu wurden die Komponenten des Reaktionsgemenges als Lichtfilter benutzt. Als Filter wurden also konzentrierte Salzsäure, 1-norm. *KJ* in Sauerstofflösung und reine Sauerstofflösung benutzt.

Da man diese Versuche nicht auf die übliche Weise mit dem Thermostaten und dem Wasserkreislauf ausführen konnte, so wurden erst die Lichtfilter allein dem Lichte eine Zeitlang ausgesetzt, bis die Temperatur bei ihnen stationär war, dann wurden sie kurze Zeit abgeblendet, um das Reaktionsgemisch einführen zu können. Die Temperatur stellte ich auf 19° ein. Der Abstand wird gewöhnlich vom Zentrum der Lampe bis zum Zentrum der Röhre *A* gerechnet.

In folgenden Tabellen sind:

$T = 19^0$. $KJ = 0 \cdot 0862$-norm., $HCl = 1 \cdot 103$-norm. Kleine Lampe. Abstand 25 cm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 29. Im Filter: Sauerstofflösung			Tabelle 30. Im Filter: *KJ* (1-n.) + O_2-Lösung			Tabelle 31. Im Filter: konzentrierte *HCl*		
0	1·100	—	0	1·100	—	0	1·100	—
10	1·000	41	20	0·925	38	30	0·850	37
40	0·775	38	50	0·700	39	60	0·650	38
70	0·587	39	80	0·550	38	90	0·500	38
100	0·462	38	110	0·425	37	120	0·387	38
130	0·362	37	140	0·325	38	150	0·300	38
160	0·275	38	180	0·250	36	200	0·212	36
	Mittel	38		Mittel	38		Mittel	38

Die einzelnen Reaktionsbestandteile absorbieren also nicht merklich. Da trotzdem starke photochemische Beschleunigung eintritt, so konnte eventuell Lichtabsorption im reagierenden Gemenge — sogenannte photochemische Extinktion (Bunsen und Roscoe) — vorhanden

sein. Um diese Frage zu entscheiden, wurden die Versuche 32—35 angestellt.

In dieser Versuchsreihe sind als Filter einmal dasselbe Reaktionsgemisch wie in dem Rohre *A* selbst, das andere Mal mit fast zweimal kleinerer *HCl*-Konzentration genommen worden.

Tabelle 32.

Im Filter: Wasser

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·375	—
15	1·200	39
35	1·000	39
55	0·800	43
90	0·575	42
125	0·475	37
170	0·375	33
		Mittel 39

Tabelle 33.

Im Filter: Dasselbe Reaktionsgemisch

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	0·800	—
15	0·700	38
30	0·625	36
60	0·475	38
100	0·325	39
150	0·200	40
		Mittel 38

Tabelle 34.

Im Filter: Das Reaktionsgemisch
HCl = 0·592-norm., *KJ* = 0·0926-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·500	—
20	1·262	37
30	1·175	35
50	0·925	41
70	0·775	41
95	0·687	36
130	0·512	36
		Mittel 38

Tabelle 35.

Im Filter: Wasser

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·250	—
20	1·075	33
40	0·875	39
70	0·662	39
120	0·425	39
180	0·250	39
		Mittel 38

Diese Versuche zeigen zur Genüge, dass die Lichtabsorption wie der reagierenden Bestandteile, so auch des Reaktionsgemisches ohne Einfluss auf die Reaktion sind. Hieraus folgt das für die Versuchstechnik wichtige Resultat, dass bei meiner Versuchsanordnung die Reaktion im ganzen Querschnitt des Rohres praktisch gleichförmig erfolgt (hiervon kann man sich auch durch den Augenschein überzeugen). Es ist deshalb eine Rührvorrichtung überflüssig. Einige Handversuche zeigten, dass in der Tat das Rühren keinen Einfluss hat. Theoretisch interessant ist der Befund insofern, als wir es hier mit einer starken photochemischen Aktivierung ohne wahrnehmbare Lichtabsorption zu tun haben.

Eine weitere nicht minder wichtige Frage betrifft die Rolle der Lichtabsorption durch das entstehende Jod. Um diese verfolgen zu können, wurde zu der *KJ*-Lösung von Anfang an etwas Jod zugegeben, dessen Menge die Quantität des ausscheidenden Jods nicht überstieg.

In den folgenden Tabellen sind:

$T = 19^{\circ}$. $KJ = 0·0862$-norm., $HCl = 1·103$-norm.

Die zugegebene Jodkonzentration ist in (J) pro Liter angegeben.

Tabelle 36.
Kleine Lampe. Abst. 25 cm
Ohne Jod

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
10	1·000	41·4
20	0·925	37·6
45	0·775	33·8
65	0·650	35·1
90	0·512	36·9
100	0·475	36·5
150	0·300	37·6
185	0·225	37·2
	Mittel	37·0

Tabelle 37.
Kleine Lampe. Abst. 25 cm
$(J).10^3 = 0·01$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
10	1·012	36
25	0·900	35
45	0·775	34
70	0·650	33
85	0·575	33
110	0·475	33
130	0·375	36
185	0·250	35
205	0·175	39
	Mittel	35

Tabelle 38.
Kleine Lampe. Abst. 25 cm
$(J).10^3 = 0·20$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
10	1·012	36
30	0·850	37
45	0·787	32
65	0·650	35
85	0·537	37
100	0·475	36
145	0·300	39
185	0·225	37
210	0·162	40
	Mittel	37

Tabelle 39.
Grosse Lampe. Abst. 10 cm
Ohne Jod

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
10	0·912	71
20	0·775	71
30	0·662	70
40	0·575	68
55	0·450	69
70	0·325	74
85	0·262	72
100	0·200	73
	Mittel	71

Tabelle 40.
Grosse Lampe. Abst. 10 cm
$(J).10^3 = 0·3$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
20	0·762	75
40	0·575	68
60	0·387	74
80	0·275	74
100	0·200	73
120	0·150	71
	Mittel	72

Tabelle 41.
Grosse Lampe. Abst. 10 cm
Jod $= (J).10^3 = 0·5$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
25	0·750	62
45	0·525	69
75	0·275	79
120	0·175	66
	Mittel	69

Diese Jodversuche zeigen, dass das freiwerdende Jod bei den angewandten Konzentrationen ohne merklichen Einfluss auf die Reaktion ist.

d. Bestimmung der wirksamen Strahlen.

Um die chemische Wirkung der verschiedenen Strahlen, die von der Lampe ausgesendet werden, auf die Reaktion einzeln zu studieren, wurden dieselben durch verschiedene in Wasser gelöste Farbstoffe isoliert; bei dieser Auswahl waren die Angaben von Hartmann sehr wertvoll.

Tabelle 42.

Linien	Wellenlänge λ	Die als Lichtfilter benutzten Lösungen.
rote	695 u. a.	Konzentrierte Lösung von Chrysoidin und Eosin.
orange	615	Lösung von Chrysoidin.
gelbe	579	Schwache Lösung von Chrysoidin.
hellgrüne	546	Lösung von Nitrosodimethylanilin (lässt $\lambda = 366$ durch).
blaugrüne	492	Lösung von Guineagrün mit Brillantgrün (lässt etwas Blau durch).

Linien	Wellenlänge λ	Die als Lichtfilter benutzten Lösungen
cyanblaue	436	Verdünnte Lösung von Methylviolett und Äsculin (lässt Violett durch).
violette	405, 408	Konzentrierte Lösung von Methylviolett (lässt etwas Blau durch).
ultraviolette weitere ultrav.	366 u. <	Werden durch das Glas, Äsculin und die meisten Lichtfilter absorbiert.

In folgender Tabelle sind:

$T = 18^{\circ}$. $KJ = 0{\cdot}0862$-norm., $HCl = 1{\cdot}103$-norm. Grosse Lampe. Abstand 10 cm.

Tabelle 43.

t^m	$C.10^3$				
	rote $\lambda = 695$ u. a.	orange $\lambda = 615$	gelbe $\lambda = 579$	hellgrüne $\lambda = 546$ ultraviolette $\lambda = 366$	blaugrüne $\lambda = 492$
0	1·1	1·1	1·1	1·1	1·1
120	1·05	1·05	1·05	1·05	1·0

Der Betrag der Umwandlung ist demjenigen bei der Dunkelreaktion gleich, ausgenommen bei den blaugrünen Strahlen $\lambda = 492$, welche etwas grössere Umsetzung ergeben. Das ist sicher darauf zurückzuführen, dass der Lichtfilter blaue Strahlen etwas durchlässt, die ja sehr wirksam sind. Ladenburg[1]) hat gezeigt, dass die Intensität dieser Linie sehr gering ist. Daraus folgt der Schluss, dass die roten, orangen, gelben, grünen und blaugrünen Strahlen auf diese Reaktion chemisch nicht wirken. Es bleiben also nur die blauen, violetten und ultravioletten übrig.

Über das Verhalten der ultravioletten Strahlen geben uns die folgenden Tabellen Auskunft, bei denen die ultravioletten Strahlen durch ein konzentriertes Äsculinfilter[2]) im Wasser ausgeschaltet sind. Die Absorption von Äsculin schliesst jedenfalls auch die Linie $\lambda = 366$ ein. Die Absorption war in meinem Falle genügend stark, denn die Fluoreszenz beschränkte sich auf eine ganz dünne Schicht.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 44. Wasserfilter: Alle Strahlen			Tabelle 45. Äsculinfilter.: Alle Strahlen ausser den ultravioletten		
0	1·000	—	0	1·000	—
40	0·500	75	50	0·425	74
70	0·287	77	80	0·237	78
100	0·175	76	110	0·175	69
		Mittel 76			Mittel 74

[1]) Phys. Zeitschr. **5**, 525 (1904).

[2]) Schmidt, Wied. Ann. **58**, 608 (1896). — Nichols und Merrit, Phys. Rev. **19**, 18 (1904). — Stokes, Phil. Trans. **152**, II. 599 (1862).

Auf Grund der Ergebnisse der Tabelle 43 konnte man schon vermuten, dass die ultravioletten Strahlen ohne Wirkung sind, weil bei der Prüfung auf die grüne Linie als Lichtfilter Nitrosodimethylanilin angewandt wurde, welches die ultravioletten durchlässt[1]), und trotzdem keine Wirkung konstatiert werden konnte. Die letzten Versuche, Tabelle 44, 45, bestätigen dies auch.

Also bleiben noch die blauen und violetten Strahlen. Eine quantitative Trennung der beiden Strahlengattungen unter Vermeidung starker Schwächung der Intensität konnte ich nicht erreichen, und deshalb haben die folgenden Versuche nur einen qualitativen Wert.

Tabelle 46.
Im Filter: Methylviolett verdünnt

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·000	—
50	0·537	54
80	0·337	59
110	0·225	59
	Mittel	57

Tabelle 47.
Im Filter: Methylviolett und Äsculin

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·000	—
60	0·575	40
90	0·300	58
120	0·262	48
160	0·125	56
	Mittel	50

Tabelle 48.
Im Filter: Methylviolett und Äsculin

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·000	—
60	0·525	47
90	0·350	51
120	0·250	50
	Mittel	49

Tabelle 49.
Im Filter: Wasser

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·037	—
20	0·800	56
35	0·662	56
60	0·487	55
80	0·362	57
120	0·200	59
150	0·125	61
	Mittel	57

Tabelle 50.
Im Filter: konz. Chininsulfat in H_2SO_4

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·175	—
10	1·025	59
20	0·875	64
40	0·675	60
60	0·500	62
90	0·350	58
130	0·200	59
190	0·075	63
	Mittel	61

Tabelle 51.
Im Filter: konz. Äsculin

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·300	—
15	1·050	62
25	0·950	54
50	0·650	60
70	0·512	58
85	0·400	60
	Mittel	59

Da eine konzentrierte Chininsulfatlösung sehr stark die violette Linie 405 absorbiert, so kann man nur schliessen, dass auf diese Reaktion hauptsächlich die blauen Strahlen wirken, und die violetten entweder gar nicht oder sehr schwach. Diese Tatsache muss im Auge behalten werden, falls man diese Reaktion zu photometrischen Zwecken benutzen will.

Theoretisch sind diese Versuche in mehrfacher Hinsicht interessant. Das Maximum der Lichtwirkung scheint also im sichtbaren Teile des Spektrums zu liegen. Trotzdem ist das Gemenge keineswegs gelblich gefärbt. Wir erhalten hiermit eine optische Bestätigung der photochemisch konstatierten geringen Absorption, die auffallenderweise mit grosser chemischer Aktivität Hand in Hand geht.

[1]) R. Wood, Phil. Mag. (6), 5, 257 (1903).

e. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Lichtintensität.

1. Die Entfernungsänderung.

Obgleich man gewöhnlich als Entfernung zwischen der Uviollampe und dem Reaktionsrohre den Abstand zwischen den Mittellinien der beiden Rohre nimmt, so ist es hier zweckmässiger, statt dessen den Abstand zwischen den Oberflächen der Röhren zu benutzen. Denn es ist anzunehmen, dass hier dasjenige Licht hauptsächlich in Frage kommt, welches von der äussern Schicht der leuchtenden Quecksilberdampfsäule herrührt, und welches, bis an die Oberfläche des Reaktionsrohres angelangt, sich in demselben konzentriert. In den folgenden Tabellen bedeutet *d* den Abstand zwischen den Oberflächen der beiden Röhren, deren Durchmesser 2·2 cm (Lampe) und 3 cm (Rohr) sind.

In den folgenden Tabellen sind:

$T = 18^\circ$. $KJ = 0{\cdot}0758$-norm., $HCl = 1{\cdot}94$-norm.

Tabelle 52. Kleine Lampe $d = 7{\cdot}4$ cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·325	—
5	1·125	142
15	0·725	174
18	0·650	172
20	0·600	172
23	0·525	174
26	0·450	180
30	0·375	183
33	0·325	185
	Mittel	173

Tabelle 53. Kleine Lampe $d = 17{\cdot}4$ cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·325	—
10	1·100	81
15	1·025	74
25	0·875	72
30	0·825	69
40	0·700	70
50	0·575	73
60	0·425	82
70	0·375	78
80	0·350	72
90	0·275	76
100	0·250	72
110	0·200	75
135	0·175	65
	Mittel	74

Tabelle 54. Kleine Lampe $d = 22{\cdot}4$ cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·050	—
20	0·850	46
30	0·700	59
40	0·625	56
50	0·537	58
60	0·525	50
70	0·450	53
80	0·375	56
90	0·325	57
	Mittel	55·5

Tabelle 55. Kleine Lampe $d = 27{\cdot}4$ cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·325	—
20	1·100	40
30	0·925	52
40	0·875	45
50	0·775	47
60	0·675	50
70	0·550	55
80	0·525	50
90	0·425	55
100	0·400	52
110	0·375	50
120	0·275	57
140	0·225	55
160	0·175	55
180	0·125	57
	Mittel	51

Tabelle 56. Kleine Lampe $d = 47{\cdot}4$ cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·325	—
15	1·175	35
30	1·125	24
55	1·000	22
75	0·875	24
100	0·800	22
130	0·675	23
155	0·600	22
175	0·575	21
200	0·425	25
230	0·375	24
260	0·325	24
	Mittel	24

Tabelle 57. Kleine Lampe $d = 7{\cdot}4$ cm

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·325	—
10	0·925	156
15	0·775	155
20	0·625	163
27	0·425	183
30	0·400	173
35	0·325	174
40	0·250	181
	Mittel	170

Tabelle 58.

$K.10^4$	d	$d.K.10^4$
171·5	7·4	127
74·0	17·4	129
55·5	22·4	124
51·0	27·4	139
24·0	47·4	114

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der ersten Potenz der Entfernung ist. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Lichtstärke ist.

Denn die Uviollampe ist ein schmales, leuchtendes Band. Wenn ein solches Band unendlich lang ist, und die Emission in allen Richtungen dem Kosinusgesetz folgte, so ist der einem Punkt zugestrahlte Energiefluss umgekehrt proportional der ersten Potenz der Entfernung. Da die Uviollampe nur eine endliche Länge im Verhältnis zum Reaktionsgefäss hat, so träfe diese Beziehung hier nicht streng zu. Da aber die Emission der Uviollampe in verschiedenen Richtungen dem Kosinusgesetz nicht genau folgt, und da die Reflexion der Strahlen, die auf das Reaktionsgefäss fallen, um so grösser ist, je schräger sie auffallen, so ergibt sich, dass die Enden der Lampe einen relativ kleinen Anteil haben. So erklärt sich die experimentell gefundene einfache Abhängigkeit.

2. Änderung der Lichtstärke durch Seidenpapier.

Da die wirksamen Strahlen im sichtbaren Spektrum liegen, so schwächt rein weisses Seidenpapier alle in Betracht kommenden Strahlen in gleicher Weise, und die Schwächung kann auch auf rein optischem Wege ermittelt werden.

Nach Durchgang einer Schicht Seidenpapier beträgt die gesamte Lichtstärke I den Bruchteil 10^{-m} der auffallenden Lichtstärke I_0. Bei Anwendung von p Schichten ist:

$$I = I_0 10^{-mp}.$$

Die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit sei proportional irgend einer Potenz n der Lichtstärke:

$$K = K_0 I^n \quad \text{oder} \quad K = K_0 I_0^n 10^{-mpn},$$

oder logarithmisch bei konstanter auffallender Lichtstärke I_0;

$$\frac{\lg K_0 - \lg K_p}{p} = mn.$$

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass man die Reaktionsröhren mit Seidenpapier umwickelt; p bedeutet die Zahl der Schichten.

In den Tabellen 59—67 sind:

$T = 18^{\circ}$, $KJ = 0·0758$-norm., $HCl = 1·94$ norm.
Kleine Lampe. Abstand 25 cm.

Tabelle 59.
$p = 0$ (ohne Papier)

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·050	—
20	0·850	45·9
30	0·700	58·7
40	0·625	56·3
50	0·537	58·2
60	0·525	50·2
70	0·450	52·6
80	0·375	55·9
90	0·325	56·6
		Mittel 55·5

Tabelle 60.
$p = 1$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·050	—
30	0·800	39·4
40	0·700	44·0
50	0·625	45·1
60	0·562	45·2
70	0·550	40·1
80	0·487	41·7
90	0·437	42·2
100	0·387	43·3
110	0·337	44·8
		Mittel 43·0

Tabelle 61.
$p = 2$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·050	—
35	0·825	30·0
50	0·725	32·2
65	0·650	32·0
75	0·575	34·9
90	0·500	35·8
105	0·475	32·8
120	0·400	34·9
135	0·350	35·3
150	0·275	38·8
165	0·250	37·8
180	0·237	35·9
		Mittel 34·6

Tabelle 62.
$p = 3$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
30	0·900	25·7
50	0·787	27·0
70	0·687	27·7
100	0·575	27·2
120	0·500	27·7
150	0·400	28·6
180	0·362	26·2
200	0·275	29·6
		Mittel 27·5

Tabelle 63.
$p = 4$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·050	—
20	0·950	21·7
40	0·875	20·0
60	0·775	22·0
80	0·700	22·0
100	0·600	24·3
120	0·525	25·1
140	0·475	24·6
170	0·375	26·3
205	0·300	26·5
300	0·250	20·8
		Mittel 23·3

Tabelle 64.
$p = 5$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
60	0·850	17·0
120	0·650	18·2
150	0·575	18·1
180	0·500	18·5
240	0·337	20·9
300	0·300	18·5
		Mittel 18·5

Tabelle 65.
$p = 6$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
40	0·975	13·1
80	0·887	11·7
120	0·775	12·7
160	0·650	14·3
190	0·575	14·8
240	0·450	16·1
280	0·412	15·2
320	0·350	15·5
360	0·312	15·2
400	0·250	16·1
440	0·225	15·6
		Mittel 14·6

Tabelle 66.
$p = 10$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
60	1·012	6·00
120	0·950	5·30
180	0·875	5·52
250	0·800	5·53
300	0·750	5·54
360	0·700	5·45
420	0·650	5·44
480	0·600	5·48
540	0·550	5·57
		Mittel 5·54

Tabelle 67.

p	$K.10^4$	$mn = \log \frac{K_0}{K_p} : p$
0	55·5	—
1	43·0	0·112
2	34·6	0·103
3	27·5	0·102
4	23·3	0·094
5	18·5	0·095
6	14·6	0·097
10	5·54	0·100
Mittel		$mn = 0·100$

m wurde mit Hilfe eines Polarisationsphotometers auf optischem Wege bestimmt. Wegen der Lichtzerstreuung und dadurch bedingten zu grossen Schwächung des geradlinigen Lichtes musste für konstante Zerstreuung gesorgt werden. Es wurden zu diesem Zwecke in den Weg

jedes Lichtstrahls mindestens drei Schichten Seidenpapier extra eingeschaltet. Um Unsymmetrien des Apparates auszuschalten, wurde stets mit Vertauschung gearbeitet. Um Zufälligkeiten des Papieres auszuschliessen, wurden zahlreiche Proben des verwendeten Seidenpapiers photometriert. φ_1 und φ_2 (die Winkel, um die der Analysator gedreht werden musste) sind die Mittelwerte aus sechs Ablesungen (drei links, drei rechts). Es ist $pm = \log \operatorname{tg} \varphi_2 - \log \operatorname{tg} \varphi_1$.

Tabelle 68.

Anzahl der Schichten p	Ablesungen φ_2	φ_1 vertauscht	pm	m
4—2 = 2	54·0°	40·0°	0·214	0·107
5—2 = 3	57·8	36·5	0·330	0·110
4—3 = 1	46·3	40·0	0·096	0·096
5—3 = 2	54·8	39·5	0·234	0·117
6—3 = 3	57·6	36·6	0·324	0·108
7—3 = 4	60·5	33·0	0·432	0·108
8—3 = 5	62·5	27·5	0·565	0·113
7—4 = 3	57·5	37·0	0·318	0·106
8—4 = 4	59·3	32·8	0·416	0·104
9—4 = 5	62·8	28·7	0·550	0·110
			Mittel	0·108

Vergleicht man dieses Resultat mit der Tabelle 67, so ergibt sich, dass n sehr nahe 1 ist, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der ersten Potenz der Lichtstärke.

f. Einfluss der KJ-Konzentration.

In den folgenden Tabellen sind:

$T = 18°$. $HCl = 0·308$-norm. Kleine Lampe. Abstand 10 cm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 69.			Tabelle 70.			Tabelle 71.		
$KJ = 0·096$-norm.			$KJ = 0·384$-norm.			$KJ = 0·577$-norm.		
0	1·750	—	0	1·250	—	0	1·250	—
20	1·375	52	7	1·025	123	5	1·000	194
40	1·175	43	13	0·850	128	9	0·825	200
50	1·000	49	20	0·725	119	12	0·750	185
60	0·850	52	25	0·625	120	17	0·600	187
80	0·725	48	35	0·450	127	22	0·500	181
90	0·600	52	43	0·325	136	27	0·350	205
100	0·500	54	73	0·125	137	32	0·325	182
120	0·375	56	105	0·050	133	40	0·200	199
150	0·287	52	133	0·025	128	50	0·150	184
165	0·225	54		Mittel	128		Mittel	190
170	0·220	53						
215	0·125	53						
265	0·075	52						
	Mittel	52						

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 72.			Tabelle 73.		
KJ = 0·961-norm.			KJ = 1·822-norm.		
0	1·375	—	0	1·075	—
5	1·025	255	5	0·700	372
10	0·775	249	11	0·375	416
15	0·575	252	15	0·325	346
20	0·425	255	20	0·250	317
25	0·275	279	25	0·150	342
30	0·225	261			Mittel 359
		Mittel 259			

Zur Bestimmung des KJ-Exponenten wurde auch in diesem Falle die van 't Hoffsche Formel benutzt. Die Geschwindigkeitskonstante der Sauerstoffabnahme ist:

$$K.10^4 = a_1.(KJ)^{x'}.(HCl)^{y'},$$

worin a_1 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Lichte, (KJ) die KJ-Konzentration, (HCl) die HCl-Konzentration und x', y' die Exponenten derselben im Lichte bedeuten.

In der folgenden Versuchsreihe ist die (HCl) konstant, deshalb ist:

$$a_1.(HCl)^{y'} = b_1 = \text{konst.}$$

Der Exponent x' lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$x' = \frac{\log K_1 - \log K_2}{\log (KJ)_1 - \log (KJ)_2}.$$

In der Tabelle 74 sind die Kombinationen der Versuche und die berechneten x'-Werte angegeben.

Tabelle 74.

Kombination der Versuche	x'	Kombination der Versuche	x'
73—72	0·54	72—70	0·74
73—71	0·55	72—69	0·69
73—70	0·66	71—70	0·97
73—69	0·66	71—69	0·72
72—71	0·56	70—69	0·65
			Mittel 0·67

Man kann auch hier:

$$x' = {}^2/_3 \text{ und } K.10^4 = b_1 (KJ)^{2/3}$$

nehmen. Zur Kontrolle wurde:

$$b_1 = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}}$$

berechnet, und es ist, wie die Tabelle 75 zeigt, die Konstanz von b_1 befriedigend.

Tabelle 75.

Versuch	(KJ)	$K.10^4$	$b_1 = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}}$	Berechnet $K.10^4 = 254\,(KJ)^{2/3}$
73	1·822	359	241	380
72	0·961	259	266	248
71	0·577	190	274	176
70	0·384	128	242	134
69	0·096	52	248	53
			Mittel 254	

g. Einfluss der HCl-Konzentration.

In den folgenden Versuchen sind:

$T = 18°$. Kleine Lampe, Abstand 10 cm.

Tabelle 76.

KJ = 0·098-norm.
HCl = 0·157- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·250	—
20	1·125	23
50	0·900	29
60	0·825	30
70	0·775	29
80	0·725	29
90	0·700	28
105	0·625	29
120	0·575	28
145	0·475	29
160	0·450	28
180	0·375	29
200	0·325	29
220	0·250	32
265	0·150	35
		Mittel 29

Tabelle 77.

KJ = 0·0961-norm.
HCl = 0·308- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·250	—
22	0·950	54
27	0·900	53
32	0·850	52
37	0·800	52
41	0·750	54
47	0·700	53
53	0·650	53
57	0·625	53
61	0·600	52
73	0·550	49
77	0·525	49
81	0·500	49
		Mittel 52

Tabelle 78.

KJ = 0·0926-norm.
HCl = 0·592- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·250	—
29	0·750	76
37	0·650	77
45	0·550	79
49	0·500	81
55	0·450	81
61	0·400	81
67	0·350	82
75	0·300	82
83	0·250	84
		Mittel 80

Tabelle 79.

KJ = 0·0926-norm.
HCl = 0·592- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·575	—
25	1·012	77
30	0·875	85
35	0·825	80
40	0·725	84
50	0·600	84
55	0·550	83
60	0·500	83
70	0·425	81
80	0·375	78
95	0·250	84
110	0·200	82
		Mittel 82

Tabelle 80.

KJ = 0·0862-norm.
HCl = 1·103- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·575	—
10	1·250	100
15	1·050	117
20	0·862	131
25	0·750	129
30	0·625	133
35	0·550	130
40	0·525	119
45	0·475	115
50	0·400	119
60	0·325	114
70	0·250	114
80	0·200	112
		Mittel 119

Tabelle 81.

KJ = 0·0807-norm.
HCl = 1·55- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·575	—
5	1·337	142
10	1·100	156
15	0·850	178
20	0·700	176
25	0·600	168
30	0·450	181
35	0·425	162
40	0·400	149
50	0·300	144
		Mittel 162

In diesem Falle ist:

$$K.10^4 = a_1(KJ)^{2/3}(HCl)^{y'}$$

und: $$y' = \frac{(\lg K_1 - \lg K_2) - \frac{2}{3}[\lg(KJ)_1 - \lg(KJ)_2]}{\lg(HCl)_1 - \lg(HCl)_2}.$$

In der Tabelle 82 sind die berechneten y'-Werte angegeben.

Tabelle 82.

Kombination d. Versuche	y'	Kombination d. Versuche	y'
81—80	1·03	80—77	0·70
81—79	0·81	80—76	0·77
81—77	0·77	79—77	0·71
81—76	0·80	79—76	0·80
80—79	0·70	77—76	0·81
		Mittel	0·79

Der Mittelwert von $y' = 0·79$ kann gleich $^4/_5$ angenommen werden. Dementsprechend wird:

$$K.10^4 = a_1(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5}$$

und: $$a_1 = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5}}$$

sein. In der Tabelle 83 sind die berechneten a_1-Werte angegeben.

Tabelle 83.

Versuch	(KJ)	(HCl)	$K.10^4$	$a_1 = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5}}$	$K.10^4 = 602.(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5}$ berechnet
76	0·098	0·157	29	600	29
77	0·0961	0·308	52	636	49
78—79	0·0926	0·592	81	602	81
80	0·0862	1·103	119	564	127
81	0·0807	1·55	162	611	160
				Mittel 602	

Auf Grund der Gleichung:

$$a_1.(HCl)^{y'} = b_1$$

lässt sich a_1 auch aus den vorigen Versuchen mit konstanter HCl-Konzentration berechnen, nämlich $a_1 = \frac{254}{0·308^{4/5}} = 651$, was mit dem eben gefundenen Werte 602 in befriedigender Übereinstimmung steht.

Es wurde noch eine Serie von gleichen Versuchen mit der andern Lampe (grosse Lampe Abstand 10 cm, $T = 18^0$) gemacht.

Tabelle 84.

$KJ = 0{\cdot}0961$-norm.
$HCl = 0{\cdot}308$- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·225	—
30	1·025	26
60	0·825	29
80	0·725	28
100	0·625	29
120	0·525	30
140	0·450	31
		Mittel 29

Tabelle 85.

$KJ = 0{\cdot}0926$-norm.
$HCl = 0{\cdot}592$- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·225	—
20	0·950	55
40	0·737	55
55	0·600	56
75	0·425	61
		Mittel 57

Tabelle 86.

$KJ = 0{\cdot}0758$-norm.
$HCl = 1{\cdot}94$- „

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·075	—
10	0·862	96
20	0·675	100
30	0·550	97
35	0·487	98
45	0·400	95
55	0·325	94
		Mittel 97

Tabelle 87.

$KJ = 0{\cdot}0862$-norm., $HCl = 1{\cdot}103$-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·200	—
10	0·987	85
25	0·775	76
35	0·625	81
40	0·550	85
50	0·450	85
		Mittel 82

Tabelle 88.

$KJ = 0{\cdot}0556$-norm., $HCl = 3{\cdot}56$-norm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
5	0·925	150
10	0·750	166
13	0·675	163
15	0·625	162
20	0·500	171
25	0·400	176
		Mittel 165

Tabelle 89.

Kombination d. Versuche	y'	Kombination d. Versuche	y'
88—86	1·21	86—85	0·56
88—87	0·85	86—84	0·74
88—85	0·78	87—85	0·66
88—84	0·86	87—84	0·87
86—87	0·45	85—84	1·07
			Mittel 0·80

Also auch hier kann man $y' = {}^4/_5$ setzen. In der Tabelle 90 sind die a_1-Werte angegeben.

Tabelle 90.

Versuch	(KJ)	(HCl)	$K.10^4$	$a_1 = \frac{K.10^4}{(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5}}$	$K.10^4 = 377.(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5}$ berechnet
84	0·0961	0·308	29	354	30·8
85	0·0926	0·592	57	423	51
86	0·0758	1·94	97	319	115
87	0·0862	1·103	82	388	80
88	0·0556	3·56	165	400	152
				Mittel 377	

Diese Konstante $a_1 = 377$ für die grosse Lampe zeigt uns, dass diese ungefähr 1·5 schwächer ist als die kleine.

Die Versuche über die Konzentrationsänderung der reagierenden Bestandteile im Dunkeln und im Lichte ergaben, dass für die Versuche im Dunkeln die Formel:

$$K.10^4 = a(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3}$$

und im Lichte: $K.10^4 = a_1(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3}$ gültig ist.

h. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

In den folgenden Tabellen sind:

KJ = 0·0758-norm., HCl = 1·94-norm. Kleine Lampe, Abstand 25 cm.

Tabelle 91. $T = 50°$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·012	—
10	0·687	168
20	0·487	159
25	0·412	156
30	0·337	159
35	0·300	151
40	0·237	157
50	0·162	159
60	0·112	159
70	0·087	152
	Mittel	158

Tabelle 92. $T = 30°$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
10	0·925	75·2
15	0·825	83·3
20	0·750	83·2
25	0·675	84·8
30	0·625	81·8
40	0·525	80·3
50	0·425	82·6
60	0·350	82·9
80	0·275	75·3
	Mittel	81·0

Tabelle 93. $T = 30°$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
10	0·925	75·2
15	0·850	74·6
20	0·750	83·2
25	0·675	84·8
30	0·600	87·7
40	0·525	80·3
50	0·425	82·6
60	0·375	77·9
70	0·337	73·3
	Mittel	80·0

Tabelle 94. $T = 18°$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
10	0·975	52·4
20	0·850	56·0
30	0·750	55·4
40	0·650	57·1
50	0·600	52·6
60	0·525	53·5
70	0·462	53·7
80	0·425	51·6
90	0·375	52·0
100	0·325	53·0
120	0·262	51·8
140	0·200	52·9
	Mittel	53·5

Tabelle 95. $T = 3°$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
20	0·950	31·8
40	0·825	31·2
60	0·725	30·2
80	0·600	32·9
100	0·525	32·1
120	0·437	33·4
150	0·350	33·2
180	0·287	32·4
220	0·225	31·3
260	0·175	30·7
	Mittel	31·9

Tabelle 96. $T = 3°$

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
0	1·100	—
10	1·025	30·7
20	0·950	31·8
30	0·875	33·1
50	0·750	33·3
70	0·650	32·6
90	0·550	33·4
120	0·450	32·3
150	0·350	33·2
180	0·275	33·4
210	0·225	32·8
250	0·162	33·2
	Mittel	32·7

Tabelle 97.

T	$K.10^4$	$\beta = \frac{\lg K_1 - \lg K_2}{T_1 - T_2}$
50 + 273°	158·0	
		0·0146
30 + 273°	80·5	
		0·0148
18 + 273°	53·5	
		0·0146
3 + 273°	32·3	
		Mittel 0·0147

Es ist also: $_T K_{\text{hell}} = {}_1 K_{\text{hell}} \cdot 10^{0{\cdot}0147\,T}$.

Der gewöhnliche Temperaturkoeffizient pro 10° ergibt sich zu:

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = 1{\cdot}4 .$$

Die allgemeine Gleichung für die Lichtreaktion ergibt sich aus diesen Zahlen und den Ergebnissen von S. 231, 234, 236:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = {}_1 K_{\text{hell}} \cdot 10^{-0{\cdot}0147\,T}\, I\,(O_2)\,(KJ)^{2/3} (HCl)^{4/5};\ \lambda = 436 .$$

i. Allgemeine Bemerkungen.

Die obige Gleichung gilt unter der Voraussetzung, dass die Ordnung der eigentlichen photochemischen Reaktion von der Lichtstärke unabhängig ist. Bei Sauerstoff und Jodkalium ist dies in hohem Grade wahrscheinlich, da die Exponenten der Dunkelgleichung identisch sind mit denen der photochemischen Gleichung. Anders bei *HCl*. Hier ist die etwaige Abhängigkeit des Exponenten zukünftigen Versuchen vorbehalten. Jedenfalls liegt in der untersuchten Reaktion ein neues Beispiel vor, wo die Ordnung der Dunkelreaktion von der der Lichtreaktion verschieden ist. Auf Lichtabsorption[1]) kann nach Seite 226 dieser Unterschied nicht geschoben werden. Wahrscheinlicher ist es, dass der „Mechanismus“ der Lichtreaktion von dem der Dunkelreaktion verschieden ist[2]). Es ist aber noch eine Erklärung möglich. Es wäre denkbar, dass die wahre Ordnung der Dunkelreaktion in bezug auf *HCl* identisch ist mit der der Lichtreaktion, dass aber im Dunkeln noch eine Wirkung eines positiven Katalysators hinzukommt, der in der Salzsäure vorhanden ist.

Der gewöhnliche Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion ergab sich (Seite 220) zu 2·86, der der Lichtreaktion (Seite 240) zu 1·4, also rund zweimal kleiner[3]). Das bedeutet: je tiefer die Temperatur, je stärker das Licht ist, um so grösser ist der Unterschied der Geschwindigkeiten, um so mehr tritt die Lichtreaktion gegenüber der Dunkelreaktion in den Vordergrund.

Bei höhern Temperaturen und geringerer Lichtstärke wird umge-

---

[1]) O. Gros, Diese Zeischr. **37,** 157 (1901). — E. Goldberg, Diese Zeitschr. **41,** 1 (1902).

[2]) Vgl. M. Bodenstein, Diese Zeitschr. **22,** 29 (1897). — E. Goldberg, loc. cit.

[3]) Dieser Befund ist eine weitere Bestätigung der von E. Goldberg vermuteten allgemeinen Beziehung. Vgl. E. Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Photographie **4,** 61 (1906).

kehrt der Unterschied kleiner. In einem gewissen — nach meinen Versuchen leicht realisierbaren — Gebiet von Temperaturen, Lichtstärken (und Konzentrationen) müssen beide Geschwindigkeiten von gleicher Grössenordnung sein und dabei noch bequem messbar bleiben. Es wird von grossem Interesse sein, die Reaktionen unter diesen Bedingungen zu untersuchen, um festzustellen, ob die beiden Reaktionen sich gegenseitig beeinflussen oder einfach summieren.

Im letztern Fall könnte man für die Gesamtreaktion die Gleichung aufstellen:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = {}_1K_{\text{dunkel}}\,10^{\alpha T}(O_2)(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3} +$$
$$+ {}_1K_{\text{hell}}\,10^{\beta T}.\,I(O_2)(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5};\ \lambda = 436.$$

Die Gleichung kann auch in der Gestalt geschrieben werden:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = [{}_1K_{\text{dunkel}}\,10^{\alpha T} + {}_1K_{\text{hell}}.\,10^{\beta T}.\,I.(HCl)^{0\cdot 53}](O_2)(KJ)^{2/3}(HCl)^{2/3}.$$

Aus dieser Gleichung geht zunächst das bereits oben diskutierte Resultat hervor, dass durch Licht keineswegs nur die Konstante der Dunkelreaktion proportional vergrössert wird. Es geht aber noch hervor, dass der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion keineswegs identisch ist mit dem Temperaturkoeffizienten der eigentlichen photochemischen Reaktion, sondern eine komplizierte Funktion von α, β, T und I sein muss, und zwischen den Werten für die Dunkelreaktion und die reine Lichtreaktion liegt. Nur bei niedriger Temperatur und grosser Lichtstärke nähert sich der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion asymptotisch dem Wert des Temperaturkoeffizienten der Lichtreaktion.

k. Zusatz fremder Stoffe.

Es wurden verschiedene Stoffe zu dem Reaktionsgemenge zugegeben, um den Einfluss derselben auf die Geschwindigkeit zu studieren.

In diesen Tabellen sind:

$T = 18^\circ$, $KJ = 0\cdot0862$-norm., $HCl = 1\cdot103$-norm.

Grosse Lampe. Abstand 10 cm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 98. Blaue und violette ohne Zusatz			Tabelle 99. 0·01 °/₀ Uranin			Tabelle 100. 1 °/₀ Urannitrat		
0	1·075	—	0	1·075	—	0	1·075	—
40	0·575	68	60	0·675	34	60	0·475	59
70	0·350	70	90	0·475	39	80	0·400	54
100	0·212	70	120	0·425	34	100	0·300	55
		Mittel 69			Mittel 36			Mittel 56

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 101.			Tabelle 102.			Tabelle 103.		
0·01 % Eosin			Äskulin Filter			id		
			0·01 % Uranin			1 % Urannitrat		
0	1·075	—	0	1·075	—	0	1·075	—
55	0·525	57	80	0·650	27	70	0·525	44
75	0·375	61	110	0·525	28	90	0·375	51
95	0·287	60		Mittel	27·5	110	0·262	56
	Mittel	60					Mittel	50

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass keiner der zugesetzten Stoffe auf die Reaktion beschleunigend wirkt, sondern alle mehr oder weniger die Reaktion verzögern. Allem Anscheine nach ist diese Verzögerung hauptsächlich auf die Absorption der blauen Strahlen zurückzuführen.

In diesen Tabellen sind:

$T = 19°$. $KJ = 0·0758$-norm., $HCl = 1·94$-norm.
Kleine Lampe. Abstand 10 cm.

t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$	t^m	$C.10^3$	$K.10^4$
Tabelle 104.			Tabelle 105.			Tabelle 106.		
Ohne Zusatz			Chininsulfat 0·01 %			Äsculin 0·01 %		
0	1·075	—	0	1·075	—	0	1·075	—
10	0·825	115	17	0·800	75	20	0·750	78
30	0·500	111	27	0·600	94	35	0·475	100
45	0·350	109	47	0·325	120	50	0·275	118
70	0·175	113	80	0·100	130	85	0·050	157
	Mittel	112						
Tabelle 107.			Tabelle 108.			Tabelle 109.		
Chloroform			$CuSO_4 . 5aq$ 0·00005-norm.			Stärke (Gemenge tiefviolett)		
(1 Tropfen pro Liter)			0	1·075	—	0	1·100	—
0	1·075	—	22	0·875	41	25	0·975	21
10	0·862	96	37	0·775	38	50	0·875	20
25	0·600	102	60	0·637	38	100	0·700	20
40	0·325	130	82	0·525	38	130	0·600	20
60	0·150	143	100	0·450	38	170	0·475	21
			120	0·375	38	215	0·375	22
			150	0·275	39		Mittel	20·7
				Mittel	38·5			

Diese Versuchsreihe ist ohne Benutzung des äussern Mantels T (Fig. 2) ausgeführt worden.

Diese Versuche ergeben in Übereinstimmung mit Pinnow, Gomberg und Straub, dass Chininsulfat, Äsculin, Chloroform eine (zunehmende) Beschleunigung zeigen. Das Rohr mit der Stärke erscheint im Uviollampenlichte violett, d. h. die blauen Strahlen werden absorbiert,

dem entsprechend konnte man eine Verzögerung erwarten, was auch, wie die Tabelle 104 zeigt, in der Tat eingetroffen ist. Dasselbe zeigt uns auch $CuSO_4$. Bei der Untersuchung der Reaktion im Dunkeln haben wir gefunden (Tabelle 17), dass Kupfersulfat die Reaktion beschleunigt, im Lichte in derselben Konzentration angewandt, verringert es aber die Geschwindigkeit. Dieser Fall ist von Interesse, weil er zeigt, dass ein und derselbe Stoff, je nachdem er bei der Licht- oder Dunkelreaktion angewandt wird, verschiedene Wirkungen ausüben kann.

III. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

Die Reaktion im Dunkeln.

1. Bei grossem Überschuss von KJ und HCl im Verhältnis zum Sauerstoff erfolgt die Abnahme der Sauerstoffkonzentration mit der Zeit nach der ersten Ordnung.

2. Bei den von mir angewandten Konzentrationen ist die Geschwindigkeit der Sauerstoffabnahme proportional der $^2/_3$-Potenz der KJ und der $^4/_3$-Potenz der HCl-Konzentration, so dass für die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion folgende empirische Gleichung gilt:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = K_d(O_2)(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/3}.$$

3. Der Temperaturkoeffizient pro 10^0 wurde zu 2·86 gefunden.

4. $Mn^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ üben keine katalytischen Wirkungen aus. $Cu^{\cdot\cdot}$ beschleunigt mässig; $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot}$ beschleunigen mit allmählicher Abnahme der katalytischen Wirkung.

5. Salpetrige Säure wirkt auf diese Reaktion enorm stark. Noch in der Konzentration 0·00000006 (HNO_2 pro Liter) wirkt sie beschleunigend, doch nimmt infolge der Zersetzung der Säure die katalytische Wirkung sehr schnell ab.

Die Versuche im Lichte.

1. Die Untersuchung der Reaktion im Lichte erfolgte im „Lichtthermostaten“ unter Benutzung der Quecksilberbogenlampe (Uviollampe). Diese Versuchsanordnung gestattete es, die Reaktion bei konstantem, monochromatischem Lichte und konstanter Temperatur zu untersuchen.

2. Bei grossem Überschuss von KJ und HCl erfolgt die Sauerstoffabnahme wie im Dunkeln nach der ersten Ordnung ohne „Induktionsstadium“ und Nachwirkung; als chemisch wirksam auf diese Reaktion erwiesen sich hauptsächlich die blauen Strahlen; violette wirken entweder gar nicht oder sehr schwach.

3. Versuche mit Lichtfilter von KJ, O_2-Lösung, HCl und dem Reaktionsgemenge zeigten, dass diese Stoffe und Gemenge ohne Einfluss auf die Reaktion sind. Das bedeutet, dass wir es hier mit einem Falle zu tun haben, wo eine sehr geringe, nicht wahrnehmbare Absorption mit einer starken chemischen Aktivierung verbunden ist.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ändert sich proportional der ersten Potenz der Lichtintensität I.

5. Die Reaktionsgleichung für die Sauerstoffabnahme hat im Lichte ($\lambda = 436$) folgende Gestalt:

$$-\frac{dO_2}{dt} = K_\lambda I_\lambda (O_2)(KJ)^{2/3}(HCl)^{4/5}.$$

Die Ordnung bezüglich HCl ist also im Lichte eine andere, als im Dunkeln.

6. Der Temperaturkoeffizient pro 10^0 erwies sich gleich 1·4.

7. Zusatz von Uranin, Urannitrat, Eosin, Stärke ergaben eine Verminderung der Geschwindigkeit. Ebenso $CuSO_4$, welches im Dunkeln beschleunigt.

8. Chininsulfat, Äsculin, Chloroform wirken beschleunigend.

Diese Arbeit ist in der Zeit von Januar bis Juni 1906 im Physik.-chem. Institut der Leipziger Universität gemacht worden. Ich halte es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. R. Luther für die Anregung zu dieser Arbeit und sein immer liebenswürdiges Entgegenkommen, sowie meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Geheimrat Ostwald, für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institute ausführen zu können, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physik.-chem. Institut,
11. November 1906.

Über die chemischen Verbindungen von Kalium mit Quecksilber.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 3 Figuren im Text.)

In der Zeitschrift für anorganische Chemie **23**, 445 ff., 1900, ist von Kurnakow eine Untersuchung über die Schmelzpunkte der Mischungen von Kalium und Quecksilber veröffentlicht. Nach dieser sollen K und Hg folgende Verbindungen miteinander bilden: KHg, KHg_2 und drei Verbindungen KHg_n, wobei:

1. $3{\cdot}28 > n > 2$; 2. $6{\cdot}3 > n > 3{\cdot}28$; 3. $10{\cdot}5 > n > 6{\cdot}3$.

Kurnakow gibt den letztern die Formeln KHg_3, KHg_5 (oder KHg_6) und KHg_{10} (S. 454). Da nur die Temperaturen des beginnenden Erstarrens und nicht die eutektischen und Übergangstemperaturen beobachtet wurden, so war die genaue Zusammensetzung der Verbindungen nicht festzustellen. Bei genauer Untersuchung der Abkühlungskurven kommt man dazu, den drei vermuteten Verbindungen die Formeln K_3Hg_9, K_2Hg_9 und KHg_9 zuzuschreiben.

Die Fig. 1 gibt das Zustandsdiagramm der KHg-Legierungen wieder. Abgesehen vom Schmelzpunkte des KHg_2 (279°) und der folgenden Abweichung befindet sich dasselbe in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm von Kurnakow. Die Punkte a und b, sowie die in der Nähe von KHg_9 gezeichneten Punkte stellen Punkte des Schmelzdiagramms Kurnakows vor. Dieselben fallen jedoch aus der tatsächlichen Schmelzkurve heraus. Die Ursache dieser Abweichung wird unten auseinandergesetzt. Ergänzt wurde das Diagramm Kurnakows durch die eutektischen Linien und Umwandlungslinien, wie sie Fig. 1 zeigt. Ausserdem wurde dasselbe vervollständigt durch die Schmelzkurven, welche einerseits bis zum Kalium, anderseits bis zum Quecksilber führten, wobei sich zwei eutektische Mischungen finden liessen mit den Temperaturen $+47$ und $-43°$, und den ungefähren Zusammensetzungen $K_{82}Hg_{18}$ und K_2Hg_{98}. Die Messung der Temperatur -43 geschah mit Hilfe eines Pentanthermometers, die Abkühlung mit

fester Kohlensäure und Alkohol. Da Kalium mit Quecksilber unter Paraffin nicht zusammenschmilzt, wie Kurnakow auch gezeigt hat, so wurde zur Untersuchung der kaliumreichen Legierungen in einem Wasserstoffstrome das Kalium geschmolzen und demselben allmählich Quecksilber zugefügt. Der Apparat war so eingerichtet, dass die geschmolzene Masse mit einem Rührer umgerührt werden konnte, ohne Luft hinzutreten zu lassen. Das Glas des zur Ablesung der Temperatur benutzten Thermometers war durch eine Röhre gegen die Angriffe des Amalgams geschützt.

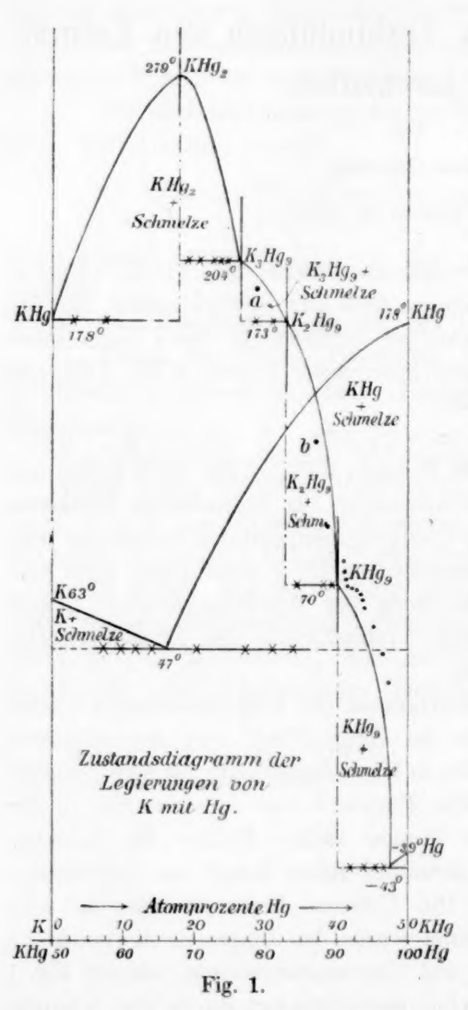


Fig. 1.

Aus dem Diagramm geht zunächst hervor, dass in der Mischungsreihe zwischen *K* und *KHg* keinerlei Verbindungen vorhanden sind. Die Verbindung *KHg* hat geschmolzen eine fast goldglänzende Farbe und kristallisiert in (monoklinen?) Stäbchen oder feinen Nadeln. Aus der geschmolzenen Verbindung erhält man gut erkennbare Kristalle, wenn man dieselbe unter Paraffin während des Erstarrens mit einem Stäbchen umrührt. In gleicher Weise erhält man für die andern Verbindungen unter dem Mikroskop (Binocular) gut erkennbare Kristalle. Die Verbindung *KHg* ist durch einen Knickpunkt der Schmelzkurve und nicht durch ein Maximum gekennzeichnet. Das gleiche gilt für die Verbindungen K_3Hg_9, K_2Hg_9 und KHg_9. Alle diese besitzen eine einheitliche Schmelz- und Erstarrungstemperatur. Die Knickpunkte in der Schmelzkurve fallen praktisch mit den Amalgamen zusammen, welche ihrer Zusammensetzung nach den chemischen Verbin-

dungen entsprechen, ein Verhalten ähnlich den Löslichkeitskurven einiger kristallwasserhaltiger Salze ($CaCl_2 . 2 H_2O$ — $CaCl_2 . 6 H_2O$ — $MgCl_2 . 6 H_2O$—$MgCl_2 . 4 H_2O$—$ZnCl_2 . 3 H_2O$—$Cd(NO_3) . 4 H_2O$—$Co(NO_3)_2 . 6H_2O$ und andere).

Die Unstimmigkeit meiner Kurve mit den Punkten *a* und *b* Kurnakows scheint mir darauf zurückführbar, dass diese beiden Amalgame, da sie ungefähr ihrer Zusammensetzung nach zwischen zwei Verbindungen liegen, die Temperatur des beginnenden Erstarrens wenig scharf anzeigen, diese Temperatur daher leicht zu niedrig genommen wird.

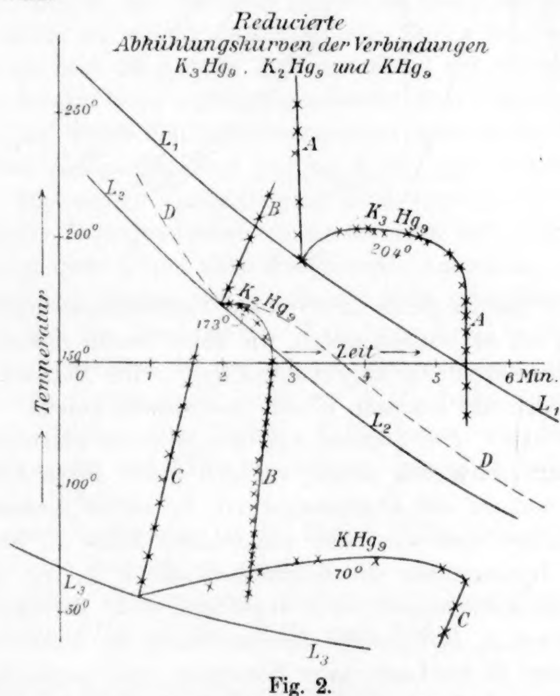


Fig. 2.

Die Differenz meiner Kurve mit der Kurnakows, in der Nähe der Verbindung KHg_9 ist wohl darauf zurückzuführen, dass von Kurnakow die Zusammensetzung der Amalgame durch Analyse festgelegt wurde, wobei ein Verlust von Kalium leicht möglich ist, während bei der angewandten Untersuchungsmethode Quecksilber weit weniger leicht übersehen werden konnte. Wenn man bedenkt, dass Legierungen mit höherm Quecksilbergehalt, als der Formel KHg_9 entspricht, weniger als zwei Gewichtsprozente Kalium enthalten, so ist es erklärlich, dass die sämtlichen Legierungen mit so geringem Gehalt an Kalium in der

Figur in Richtung zum Quecksilber verschoben sind. Eine genauere Kenntnis der Zusammensetzung der Amalgame erhält man, wenn man von dem höchstschmelzenden Amalgam, KHg_2, ausgeht und diesem Quecksilber in gewogener Menge zufügt.

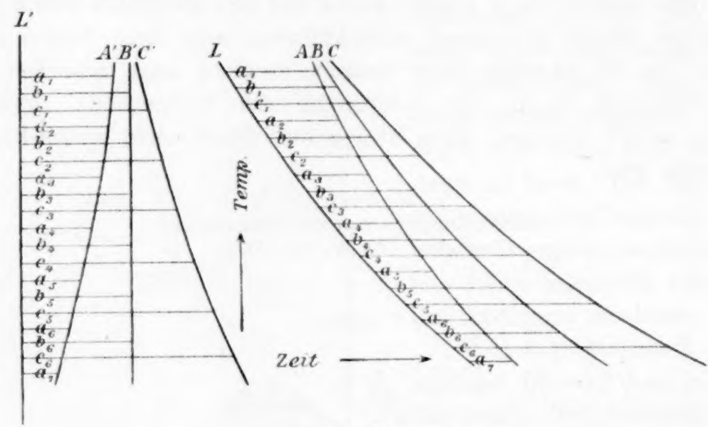


Fig. 3.

In Fig. 2 sind die Schmelzkurven der Verbindungen K_3Hg_9, K_2Hg_9 und KHg_9 in der Art wiedergegeben, wie dieses bereits in einer frühern Darstellung geschehen ($NaCdHg$ und $NaKHg_2$)[1]). Die Methode der Darstellung sei noch mit ein paar Worten auseinander gesetzt. In Fig. 3 sind in A, B und C drei normale Abkühlungskurven gezeichnet, wobei die Abkühlung verschieden schnell vor sich geht. Diese Abkühlungskurven sind nun auf die Abkühlungskurve L, welche dieselbe ist wie B, derart bezogen, dass von einer senkrechten Achse L_1 für die entsprechenden Temperaturen die Zeitunterschiede a_1, b_1, c_1; a_2, b_2, c_2; usw. gegen die Abkühlungskurve L abgetragen sind. Es resultieren dadurch die Linien A_1, B_1, C_1, wobei B_1 eine Gerade ist. Durch diese Darstellung ist man in der Lage, unter Benutzung einer zugrunde gelegten Abkühlungskurve L durch die Linien A', B' und C' die Abkühlungskurven A, B und C wiederzugeben, und zwar zeichnerisch bequemer als durch diese Linien. Es kommen Unregelmässigkeiten in den Abkühlungskurven besser zum Ausdruck, besonders da man auch den Zeitmassstab vergrössern kann. Besässen die Kurven A, B oder C Unregelmässigkeiten, so würden diese durch Vergrösserung des Zeitmassstabes in diesen Kurven nicht deutlicher, wohl aber in den Kurven A_1, B_1 und C_1. Ein Haltepunkt in der Temperatur, wie er beim Er-

[1]) Diese Zeitschr. **57**, **507** (**1906**).

starren eines einheitlichen Körpers bei der Schmelztemperatur auftritt müsste in den Kurven durch eine Horizontale zum Ausdruck kommen. Dass dieses bei den gefundenen Verbindungen K_3Hg_9, K_2Hg_9 und KHg_9 in den Linien A, B und C (Fig. 2), die sich auf die normalen Abkühlungskurven L_1, L_2 und L_3 beziehen, nur angenähert der Fall ist, liegt daran, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit beim Erstarren eine endliche Grösse hat. Während also einige Teile der Verbindungen bereits erstarrt sind und sich unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt haben, sind andere noch flüssig und befinden sich auf der Erstarrungstemperatur. Ein in die Mischung tauchendes Thermometer zeigt daher eine Temperatur an, welche zwischen diesen beiden Temperaturen liegt. Hieraus folgt, dass die Kurven A, B und C bei der Schmelztemperatur der Verbindungen keine vollständig scharfen Ecken zeigen.

Bei KHg_9 wurde die Schmelztemperatur beim Erstarren über vier Minuten, bei K_3Hg_9 über zwei und bei K_2Hg_9 über eine halbe Minute gehalten. Für letztere Verbindung ist auch noch die beobachtete Abkühlungskurve D eingezeichnet, welche bis unter 60° untersucht wurde. Bei 70° zeigt diese Kurve nicht die geringste Andeutung eines Haltens, was der Fall sein müsste, wenn vielleicht KHg_4 eine Verbindung wäre, also K_2Hg_9 aus der Mischung von KHg_4 und KHg_9 bestände.

Die Einheitlichkeit der gefundenen Verbindungen wird durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt. K_3Hg_9 besteht aus über zentimeterlangen Stäbchen oder Nadeln. K_2Hg_9 besteht aus kleinen, sechsseitigen Schuppen, und KHg_9 kristallisiert, wie schon bekannt, regulär, besonders in Würfeln.

Der einen Verbindung ist die Formel K_3Hg_9 und nicht KHg_3 zugeteilt, um eine Analogie zu erhalten.

Es bestehen also zwischen Kalium und Quecksilber die Verbindungen: KHg, KHg_2, K_3Hg_9, K_2Hg_9 und KHg_9.

Hannover, Königl. Technische Hochschule.

Herrn H. C. Jones zur Antwort.

Von

Wilhelm Biltz.

Durch die Mittheilungen, die Herr H. C. Jones in einer Antwort auf meine Notiz[1]) in dieser Zeitschrift macht[2]), ist, wenn auch darin meine ausführlichen Darlegungen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft[3]) unberücksichtigt geblieben sind, die Sachlage so weit geklärt, dass ich auch meinerseits mit dieser Replik die Erörterung abschliessen kann.

Dass mir die Hydrattheorie von Herrn Jones vor Beginn meiner Arbeit über Lösungen anorganischer Salze in Wasser sehr genau bekannt war, ist von niemand in Zweifel gezogen worden. Ich hielt indessen diese Theorie in einem wesentlichen Punkte für falsch, und kein „wissenschaftlicher Gebrauch" verlangt meines Wissens, dass ein Autor die experimentellen und theoretischen Begründungen für die Unzulänglichkeit einer fremden These so lange bei sich zu behalten hat, bis deren Urheber durch eigene Studien zur Erkenntnis seines Irrtums gelangt. Da Herr Jones selbst ausführlich seine vor mir geäusserten Anschauungen im letzten Hefte dieser Zeitschrift wiedergibt, kann ich mich darauf beschränken, seine Zitate über den damaligen Zustand der Hydrattheorie durch die Worte der von ihm inspirierten Mitarbeiter[4]) zu ergänzen: „This view put forward by Jones and Chambers to account for the abnormal freezing-point lowerings wich they had discovered, should be carefully distinguished from the attempt which was made a few years ago to account for all solutions on the basis of a combination taking place between the solvent and the dissolved substance. This latter view was meant to apply to all solutions, dilute as well as concentrated. In dilute solutions we have not the slightest reason to suppose that there is any union between the solvent and dissolved substance, but, on the contrary, the very best evidence that no such union exists"[5]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **56**, 463 (1906). [2]) Diese Zeitschr. **57**, 244 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3036 (1904).
[4]) Amer. chem. Journ. **23**, 519 (1900).
[5]) Im Original nicht gesperrt gedruckt.

Die Theorie von Herrn Jones ist somit unannehmbar, denn sie widerspricht unbestreitbar den einfachsten Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes und ist in keiner Weise befriedigender, als der angeführte attempt, which was made a few years ago, den bekanntlich Nernst[1]) unter der Überschrift: „Die sogenannte ‚Hydrattheorie'“ ad absurdum führt. Meine Einwände formulierte ich folgendermassen[2]): „Die genannten Forscher dürften sich leicht davon überzeugen können, dass diese Annahme aus den von Nernst dargelegten Gründen nicht angängig ist, sondern geeignet erscheint, das klare Bild, das man sich auf Grund ihrer Anschauungen von den Vorgängen bei der Lösung machen könnte, zu entstellen. In verdünnten Lösungen überwiegt vielmehr die absolute Masse des Lösungsmittels derart, dass eine Verringerung der aktiven Masse desselben durch Wasseraddition praktisch nicht in Betracht kommt; aus diesem Grunde stimmen in jenen Fällen die osmotischen Gesetze mit den experimentell ermittelten Daten völlig; nicht aber, weil eine solche Wasseraddition überhaupt fehlt.“ Daraufhin erklärt nun Herr Jones, die von mir gezeigte Möglichkeit einer Vereinbarung der Annahme von Hydraten in Lösung mit dem Massenwirkungsgesetz sei eine Nebensache, und ich kann nicht umhin, in dieser Auffassung den springenden Punkt in unserer Meinungsverschiedenheit über den beiderseitigen Anteil an der Hydrattheorie zu erblicken. Wenn Herr Jones in dieser Zeitschrift veröffentlicht, die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf chemische Fragen sei nebensächlich, so glaube ich allerdings, dass er mit seiner Meinung einzig dasteht, und finde manches, was er früher z. B. über die Berechnung exakter Dissociationsgrade[3]) oder neuerdings über die Dissociation der Eisencyanverbindungen[4]) berichtet hat, mit seinem theoretischen Standpunkte im Einklang.

Trotz dieser „Nebensächlichkeit“ des Massenwirkungsgesetzes beansprucht Herr Jones 1906[5]) die 1902[6]) von mir daraus abgeleitete Folgerung, der Hydratationsgrad vergrössere sich mit steigender Verdünnung in seiner neuesten Arbeit unter der Überschrift: „Bisher er-

[1]) Theoret. Chemie 420 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **40**, 215 (1902).

[3]) Amer. chem. Journ. **31**, 350 (1904). Daselbst werden die „exakten“ Dissociationsgrade von ternären und quaternären Elektrolyten bis zu Konzentrationen von 2·6-norm. Leitfähigkeitsmessungen entnommen.

[4]) Nach Herrn Jones, Diese Zeitschr. **55**, 316 (1906) dissociiert $K_4[Fe(CN)_6]$ in die Ionen: $K^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, CN', CN', CN', $K^{\cdot}$, $Fe(CN)_3'$; $K_3[Fe(CN)_6]$ in die Ionen: $K^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, CN', CN', $K^{\cdot}$, $Fe(CN)_4'$.

[5]) Diese Zeitschr. **55**, 432 (1906).

[6]) Diese Zeitschr. **40**, 213 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3036 (1904).

reichte Schlussfolgerungen", für sich. 1902 zeigte ich bezüglich des Vergleichs der kryoskopischen und ebullioskopischen Anomalien, dass diese weniger stark ausgeprägt sein, die Minima also weiter von der Ordinatenachse entfernt liegen müssen. 1906[1]) nennt Herr Jones, durch eigene Versuche gestützt, diesen Punkt, als einen seiner vier unabhängigen Beweise. 1902[2]) hatte ich unter Berücksichtigung des Abegg-Bodländerschen Prinzips den regelmässigen Zusammenhang zwischen der Grösse der Gefrierpunktsanomalien und der Neigung der Komplexbildung unter Wasseraddition in der Reihe der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und einiger zweiwertiger Schwermetalle dargelegt. 1906[1]) erscheint die Beziehung zwischen Kristallwassergehalt und Gefrierpunktsanomalie als unabhängiger Beweis der Hydrattheorie des Herrn Jones. Herr Jones findet unbegreiflicher Weise zwischen solchen Prioritätsansprüchen und dem Schlussabschnitte meiner Notiz einen Widerspruch und führt den Satzanfang an: „Ausdrücklich hervorzuheben ist, dass ich keinerlei Prioritätsansprüche erhebe . . ." Wenn Herr Jones eine Zeile weiter zitiert hätte: „hinsichtlich der von Herrn Jones angestellten Berechnungsweise der Hydratzusammensetzung", so würde jeder sehen, worauf sich die Einschränkung meiner Reklamation bezog.

Dass ich, wie Herr Jones betont, seit 1902 nichts von irgendwelcher Wichtigkeit publiziert habe, was sich mit der Hydrattheorie befasst, kann ich nicht bedauern, wenn die zahlreichen Versuche von Herrn Jones im wesentlichen immer wieder auf das zurückkommen, was schon damals klar zutage lag und von keinem Sachkundigen übersehen werden konnte[3]); denn dass „interessantere Beziehungen, die später bei konzentriertern Lösungen sich fanden", nach meiner Arbeit nicht einmal vermutet werden konnten, ist mir nicht bekannt, noch wird von Herrn Jones angedeutet, welcher Art solche interessantere Beziehungen gewesen sind.

In Summa sieht man also, wie Herr Jones die Korrektur eines Irrtums und Ergänzungen seiner Theorie von einem andern übernommen hat, wie er aus einem grossen, und zwar unanfechtbaren Belegmaterial das Recht ableitet, sie ganz für eigen zu erklären und im Bedarfsfalle sie als „nebensächlich" oder „selbstverständlich" hinstellt. Meinen Einspruch gegen dieses Verhalten zurückzuziehen, liegt kein Grund vor.

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 432 (1906).

[2]) Diese Zeitschr. **40**, 214 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3036 (1904).

[3]) Vgl. Baur, Von den Hydraten in wässeriger Lösung. Ahrenssche Samml. 1903.

Bücherschau.

Vorlesungen über anorganische Chemie für Studierende der Medizin von E. Cohen und P. van Romburgh. VIII + 431 S. Mit 68 Textfiguren. Leipzig, W. Engelmann 1906. Preis M. 15.—.

Da der Berichterstatter sich wiederholt und eingehend mit dem Problem beschäftigt hat, wie die Elemente der anorganischen Chemie am zweckmässigsten zu lehren sind, so ist es begreiflich, dass er andern Lösungsversuchen der gleichen Aufgabe kritischer gegenübersteht, als jemand, der sich in dieser Beziehung noch im Stande der Unschuld befindet. Dies möge im Auge behalten werden, wenn sich beim Bericht über das vorliegende Werk neben der Anerkennung auch reichliche Kritik einstellt.

Die Anerkennung bezieht sich vor allem darauf, dass man es mit einem Buche zu tun hat, das durchaus in modernem Sinne angelegt und durchgeführt ist. Die allgemeinen Gesetze, deren Entdeckung in den letzten beiden Dezennien erfolgt ist, finden nicht weniger Berücksichtigung als die, deren Kenntnis die Menschheit sich seit einem halben oder ganzen Jahrhundert erfreut. Ja, es scheint dem Berichterstatter fast, als sei hier des guten etwas zu viel geschehen. und als hätte man wenigstens zeitlich oder systematisch manche Dinge reichlich später bringen können, als sie sich in dem Buche vorfinden. Es ist sicher gut, an den Erscheinungen stets auf die entsprechenden allgemeinen Gesetze hinzuweisen; aber die Kenntnis der Erscheinungen selbst, die einfache anschauliche Erfahrung, die doch die Grundlage bildet, muss als Grundlage einigermassen breit behandelt werden, da sonst im Geiste des Schülers das darauf errichtete Gebäude gar zu wackelig wird.

Hierzu ist auch erforderlich, die allgemeinsten Begriffe von vornherein ganz klar zu definieren und zu demonstrieren. Diese Begriffe sind: Gemenge, Lösung, reiner Stoff oder Stoff kurzweg. Nun findet sich aber S. 14 derselbe Name Gemisch für Knallgas (eine Lösung) und für ein Gemenge von Schwefel und Silber (ein Gemenge) gebraucht, was sicher nicht zur Klarheit beim Schüler beiträgt. Beiläufig ist dies letztere Gemenge als Beispiel nicht glücklich gewählt, da Silber in Berührung mit Schwefel sehr schnell schwarz wird.

S. 27 fehlt die ausdrückliche Aufstellung des Gesetzes von der Erhaltung der Elemente, da die Erhaltung des Gewichts grundsätzlich nicht ausreicht, um die Notwendigkeit der Übereinstimmung der Elementenmengen bei chemischen Gleichungen zu beweisen.

An mehrern Stellen sehen sich die Verfasser genötigt, Dinge zu erwähnen und anzuwenden, die erst später genannt und erklärt werden. Solche Notwendigkeiten weisen immer auf noch vorhandene Mängel in der Systematik hin.

Und so wäre noch mancherlei zu sagen, doch soll wiederholt werden, dass es sich trotz dieser und anderer Anstände um ein Buch handelt, das an Selbständigkeit und Wissenschaftlichkeit hoch über dem üblichen „Repetitorium für Mediziner" steht und daher unter allen Umständen einem solchen weit vorzuziehen ist.

W. O.

Methodisches Lehrbuch der Chemie und Mineralogie von W. Levin. Teil I, Unterstufe. 114 S. Berlin, O. Salle 1906. Preis M. 1.40.

Dies Schulbuch zeigt eine recht erfreuliche Annäherung an die Forderungen, welche der Berichterstatter seit vielen Jahren in dieser Beziehung erhoben hat: die unpädagogische „theoretische Einleitung" fehlt ganz, und die allgemeinen Gesetze werden im Anschlusse an die ersten experimentellen Fälle vorgetragen, bei denen sie zur Anwendung kommen können. Einzelheiten lassen sich natürlich zweckmässiger gestalten, so wird es z. B. besser sein, den Versuch Fig. 4 vor dem Versuch Fig. 3 anzustellen, weil er einfacher und daher leichter zu begreifen ist. Auf S. 9 ist nicht, wie es sein sollte, zwischen Gemenge und Lösung unterschieden: Luft ist zweifellos eine Lösung. S. 7 ist bei der Definition der einfachen und zusammengesetzten Stoffe die Bezugnahme auf das Gewicht vergessen; ebenso fehlt die Definition des Stoffbegriffes. Alle diese Dinge sind beispielsweise in den Lehrgang der „Schule der Chemie" hineingearbeitet, die der Berichterstatter vor einigen Jahren veröffentlicht hat; da aber an jener Stelle nicht auf die methodische Bedeutung der gewählten Anordnung ausdrücklich aufmerksam gemacht worden ist, so scheint die erhebliche, hierauf verwendete Arbeit in den Fach-, d. h. Lehrerkreisen unbemerkt geblieben zu sein.

Nun, ein Baum fällt nicht auf den ersten Schlag, und die bereits vorhandenen Fortschritte lassen mit Sicherheit hoffen, dass auch die noch fehlenden Schritte bald getan werden. Das vorliegende Buch wird hoffentlich in seinen spätern Auflagen die weitere Diffusion der rationellen Unterrichtsprinzipien in den hergebrachten Schulbuchschlendrian erkennen lassen, nachdem es mit diesem bereits gebrochen hat. *W. O.*

Physical Chemistry for Electrical Engineers by J. Livingston R. Morgan. VIII + 230 S. New-York, John Wiley & Sons 1906.

Dies Buch ist in dem gleichen Sinne abgefasst, wie das in diesen Spalten mehrfach besprochene Lehrbuch der physikalischen Chemie. Durch die Aufnahme einer grossen Anzahl von Rechenbeispielen hat der Verfasser dafür gesorgt, dass die Lehren der allgemeinen Chemie dem Kreise der Elektrotechniker, dem sie sonst ziemlich fern stehen, nicht nur bekannt, sondern auch vertraut werden.

W. O.

Kurzes Repetitorium der organischen Chemie, für Studierende bearbeitet von K. Dammann. XIII + 256 S. Freiburg i. B., Herdersche Verlagshandlung 1906. Preis M. 4.—.

Ein Repetitorium, wie es viele gibt. Dass dem Verfasser und seinen Schülern die „Theorie" alles, die Anschauung sehr wenig ist, ergibt sich aus dem Umstande, dass Formeln und Konstitutionsfragen fast allein, Eigenschaften aber so gut wie gar nicht erörtert sind. In solcher Beziehung droht die organische Chemie ebenso abstrakt zu werden, wie gewisse Teile der mathematischen Physik, und auch ebenso wenig fruchtbar an wirklichen Fortschritten. *W. O.*

Internationale Atomgewichte 1907.

(Berichtigt.)

Da wegen des Wechsels der deutschen Orthographie verschiedene Möglichkeiten für die alphabetische Anordnung bestehen, wurde die vorliegende Tabelle alphabetisch nach den von der Orthographie unabhängigen Symbolen der Elemente geordnet.

Ag	Silber	107·93	*Na*	Natrium	23·05
Al	Aluminium	27·1	*Nb*	Niobium	94
Ar	Argon	39·9	*Nd*	Neodymium	143·6
As	Arsen	75·0	*Ne*	Neon	20
Au	Gold	197·2	*Ni*	Nickel	58·7
B	Bor	11·0	*O*	Sauerstoff	16·000...
Ba	Baryum	137·4	*Os*	Osmium	191
Be	Beryllium	9·1	*P*	Phosphor	31·0
Bi	Wismut	208·0	*Pb*	Blei	206·9
Br	Brom	79·96	*Pd*	Palladium	106·5
C	Kohlenstoff	12·00	*Pr*	Praseodymium	140·5
Ca	Calcium	40·1	*Pt*	Platin	194·8
Cd	Kadmium	112·4	*Ra*	Radium	225
Ce	Cerium	140·25	*Rb*	Rubidium	85·5
Cl	Chlor	35·45	*Rh*	Rhodium	103·0
Co	Kobalt	59·0	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cr	Chrom	52·1	*S*	Schwefel	32·06
Cs	Cäsium	132·9	*Sb*	Antimon	120·2
Cu	Kupfer	63·6	*Sc*	Skandium	44·1
Er	Erbium	166	*Se*	Selen	79·2
Eu	Europium	152	*Si*	Silicium	28·4
F	Fluor	19·0	*Sm*	Samarium	150·3
Fe	Eisen	55·9	*Sn*	Zinn	119·0
Ga	Gallium	70	*Sr*	Strontium	87·6
Gd	Gadolinium	156	*Ta*	Tantal	181
Ge	Germanium	72·5	*Tb*	Terbium	159·2
H	Wasserstoff	1·008	*Te*	Tellur	127·6
He	Helium	4·0	*Th*	Thor	232·5
Hg	Quecksilber	200·0	*Ti*	Titan	48·1
In	Indium	115	*Tl*	Thallium	204·1
Ir	Iridium	193·0	*Tu*	Thulium	171
J	Jod	126·97	*U*	Uran	238·5
K	Kalium	39·15	*V*	Vanadium	51·2
Kr	Krypton	81·8	*W*	Wolfram	184
La	Lanthan	138·9	*X*	Xenon	128
Li	Lithium	7·03	*Y*	Yttrium	89·0
Mg	Magnesium	24·36	*Yb*	Ytterbium	173·0
Mn	Mangan	55·0	*Zn*	Zink	65·4
Mo	Molybdän	96·0	*Zr*	Zirkonium	90·6
N	Stickstoff	14·01			

E. W. Clarke. **W. Ostwald.**
H. Moissan. **T. E. Thorpe.**

Am 2. Februar 1907 verschied, 73 Jahre alt,

DMITRIJ IWANOWITSCH MENDELEJEW

Von denen, die an der Gestaltung des periodischen Systems der Elemente beteiligt gewesen sind, hat er diesen Gedanken am umfassendsten und kühnsten gestaltet und zu reichster Frucht gebracht.

Am 5. Februar 1907 verschied im 65. Lebensjahre

NIKOLAJ ALEXANDROWITSCH MENSCHUTKIN

Ihm verdanken wir die Grundlegung einer Stöchiometrie der chemischen Dynamik.

Am 8. Februar 1907 verschied im 53. Lebensjahre

HENDRIK WILLEM BAKHUIS ROOZEBOOM

Ihm verdanken wir die Ein- und Durchführung des Phasengesetzes.

Die Atomenergie der Gase.

Von

Guth. Ensrud.

(Mit 12 Figuren im Text.)

Einleitung.

Es bedeute im folgenden:

c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck,
c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen,
k das Verhältnis beider spezifischen Wärmen,
M das Molekulargewicht,
$C_p = Mc_p$ die sogenannte Molekularwärme bei konstantem Druck,
K die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung des Moleküls oder kurz die Molekularenergie,
E die kinetische Energie der Atome innerhalb des Moleküls oder kurz die Atomenergie,
n die Anzahl der im Moleküle befindlichen Atome,
$\lambda = \frac{E}{nK}$ das Verhältnis des auf ein einzelnes Atom entfallenden Teiles der Atomenergie zu der Molekularenergie.

Für ideale Gase gelten bekanntlich folgende Gleichungen:

$$\frac{E}{K} = \frac{5-3k}{3(k-1)} = \frac{5c_v - 3c_p}{3(c_p - c_v)}$$
$$R = M(c_p - c_v) = 1{\cdot}992.$$

Setzen wir R rund gleich zwei Grammkalorien, so erhalten wir nach einfacher Umformung:

$$\lambda = \frac{C_p - 5}{3n} \qquad (1)$$

$$\lambda = \frac{1}{3n}\left(\frac{2k}{k-1} - 5\right) \qquad (2)$$

$$C_p = 3n\lambda + 5 = \frac{2k}{k-1} \qquad (3)$$

$$k = \frac{5+3n\lambda}{3(n\lambda+1)}. \qquad (4)$$

In Tabelle 1 sind für die verschiedenen Gase und Dämpfe die beobachteten Werte von c_p und k, sowie die nach den Formeln (1) bis (3) berechneten Werte von C_p und λ enthalten.

O. E. Meyer[1]) hat durch theoretische Betrachtungen gezeigt, dass λ kleiner als 1 sein muss, oder dass die mittlere Energie eines Atomes im Molekül kleiner sein muss als die Energie der fortschreitenden Bewegung des ganzen Moleküls. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, machen nur die sechs Chlorverbindungen Nr. 21, 22, 28, 30, 31 und 40 eine Ausnahme. Bei Äther, Nr. 52, ergeben sieben Versuche einen kleinern und nur drei einen grössern Wert als 1. Da bei den erwähnten Chlorverbindungen nur je ein einziger Beobachtungswert vorliegt, so ist anzunehmen, dass die betreffenden Versuche zufälligerweise bei so niedrigen Temperaturen stattgefunden haben, dass die betreffenden Dämpfe auch nicht annähernd den Gasgesetzen folgten. Den grössten Wert von λ besitzt Methylchloroform (Nr. 40). Dieser Wert beträgt 2·123 für $k = 1·037$. Wäre k in Wirklichkeit 5 % grösser als beobachtet, so würde $\lambda = 0·811$ sein. Bei den erheblichen Differenzen der beobachteten Werte von k dürfte ein Fehler von 5 % bei der vorliegenden Beobachtung nicht ausgeschlossen sein.

Ist die Ausdehnung eines Gases grösser als 0·003 66, so wird auch R grösser als 2, demnach müssen auch die nach $R = 2$ berechneten Werte von λ ebenfalls zu gross ausfallen.

Von den Ausdehnungskoeffizienten dieser sechs Chlorverbindungen ist nur der für Phosphortrichlorid (Nr. 21) bekannt. Nach Cahours haben wir für diesen Stoff folgende Werte:

Temperaturgrenzen	α
182 bis 190	0·00501
„ „ 250	0·00874
„ „ 300	0·00403
„ „ 336	0·00365

Da nun die spezifische Wärme zwischen den Temperaturen 111 bis 246° gemessen wurde, so ergibt sich ohne weiteres, dass der hiernach berechnete Wert von λ keinen Anspruch auf Gültigkeit haben kann. O. E. Meyer legt daher den beobachteten Ausnahmen bei den erwähnten Chlorverbindungen so geringen Wert bei, dass er es für ein wirkliches Naturgesetz hält, dass in Gasen oder in den Gasgesetzen folgenden Dämpfen der auf ein Atom in dem Moleküle entfallende Anteil der Energie stets kleiner ist, als die kinetische Energie der Schwerpunktsbewegung des Moleküls.

[1]) Kinetische Theorie der Gase. Mathematische Zusätze S. 55. Breslau 1899.

Maxwell[1]) und Boltzmann[2]) haben den Versuch gemacht, den Wert k theoretisch aus bestimmten Annahmen über die Bewegung der in dem Molekül vorhandenen Atome um ihren gemeinsamen Schwerpunkt abzuleiten. Das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Zusammenstellung angegeben.

	Werte von k nach		Werte von λ nach	
	Maxwell	*Boltzmann*	*Maxwell*	*Boltzmann*
für einatomige Gase	= 1·66	= 1·66	= 0·000	= 0·000
für zweiatomige Gase	$<$ 1·33	= 1·40	$>$ 0·500	= 0·333
für dreiatomige Gase	$<$ 1·22	= 1·40—1·33	$>$ 0·677	= 0·222—0·333

Nach Tabelle 1 schwankt der Wert von λ bei zweiatomigen Gasen zwischen 0·323 für Wasserstoff und 0·643 für Brom, und bei dreiatomigen Gasen zwischen 0·388 für Schwefelwasserstoff und 0·720 für Schwefelkohlenstoff. Man sieht aus dieser Vergleichung, dass weder die theoretischen Ergebnisse Maxwells, noch diejenigen Boltzmanns genügend bestätigt werden. O. E. Meyer[3]) und G. Jäger[4]) geben ausführlichen Literaturnachweis und kurze Kritik weiterer Versuche in dieser Richtung.

Aus den Tabellenwerten von C_p und λ geht ohne weiteres hervor, dass die Anzahl der Atome keinen Einfluss auf die intramolekulare Bewegung eines Atomes haben kann, und muss diese daher entweder durch die relative Lage, Grösse oder Gewichte der Atome bedingt sein. Die relative Lage der Atome ist durch die zwischen ihnen wirkenden Kräfte bedingt. Um uns ein Bild von diesen zu verschaffen, müssen wir eine Annahme machen und wollen dabei von dem Standpunkte ausgehen, dass das denkbar einfachste Kraftgesetz das wahrscheinlichste ist.

Das Diagramm der Atomkräfte muss, wie in Fig. 1 dargestellt, so sein, dass die beiden Atome eines Moleküls in einer gewissen Entfernung l sich in der Gleichgewichtslage befinden. Die positiven Kräfte müssen bald einen Maximalwert erreichen, damit die Dissociationsarbeit eine endliche Grösse bleibt.

Zwischen zwei einzelnen Atomen liesse sich allerdings durch Annahme von positiven und negativen Kräften, welche im umgekehrten Verhältnis ungleich grosser Potenzen abnähmen, ein solches Diagramm

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **13, 493** (1875).

[2]) Wien. Ber. (2. Abt.) **74, 553** (1876).

[3]) Die kinetische Theorie der Gase, 1899, 138.

[4]) Winkelmann, Handbuch der Physik **3,** 724.

erzielen. Da aber die Kräfte sich dann gleichmässig nach allen Richtungen des Raumes verteilen würden, so wäre die Folge, dass beliebig viele gleichartige Atome sich zu einem einheitlichen Verbande zusammenfügen würden. Es wäre demnach eine Bildung von besondern Molekülen ausgeschlossen. Solche können nur entstehen, wenn die Atomkräfte in einer oder mehrern getrennten Richtungen besonders

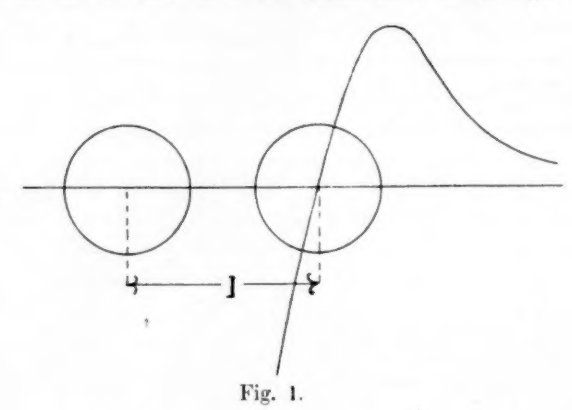


Fig. 1.

stark auftreten. Wir wollen nun versuchen, das Auftreten besonderer Kraftrichtungen auf eine möglichst einfache Ursache zurückzuführen.

Das Atomvolumen ist bekanntlich eine periodische Funktion des Atomgewichts; daher kann das Atom kein homogenes Gebilde sein, sondern es muss aus einem Kerne von grosser und einer Hülle von geringer Dichte bestehen. Es wird dann das Atomgewicht vorwiegend der Masse des Kernes und das Atomvolumen der Masse der Hülle annähernd proportional sein. Die Hülle soll ausserdem elastisch sein, so dass der Kern unter dem Einflusse äusserer Kräfte sich innerhalb derselben bewegen kann.

Wir denken uns ferner den Kern K aus zwei Urstoffen α und β bestehend, von welchen der erstere die Fähigkeit habe, eine gewisse Menge des Urstoffes H der Hülle zu binden. Je nachdem der Kern vorwiegend aus α oder β besteht, kann dann bei annähernd gleichem Atomgewichte das Atomvolumen gross oder klein sein.

Wir machen nun die weitere Annahme, dass der Urstoff α sich mit dem Urstoffe H gesättigt habe, so dass er weitere Anziehungskräfte nicht ausüben kann. Die zwischen zwei Atomen auftretenden Kräfte bestehen dann nur noch aus der anziehenden Kraft zwischen den Urstoffen β und der abstossend gedachten Kraft zwischen den Hüllen H. Innerhalb des Atoms muss dann die anziehende Kraft zwischen α und

H sich mit der ausserhalb wirkenden Kraft zwischen β und β im Gleichgewicht halten.

Wir wollen an Hand des für die Atomkräfte allerdings nicht gültigen Newtonschen Anziehungsgesetzes[1]) die Kraftverhältnisse näher betrachten.

Für die gegenseitige Anziehung zweier, in der Entfernung l voneinander befindlichen, kugelförmigen Massen m und M gilt dann:

$$P = \frac{mM}{l^2}$$

Für die Anziehung einer homogenen Kugel auf einen im Innern derselben befindlichen materiellen Punkt gilt dagegen:

$$Q = \frac{mM}{r^2}\,\nu,$$

wenn r den Halbmesser der Kugel und νr die Entfernung des materiellen Punktes von dem Mittelpunkte der Kugel bedeuten.

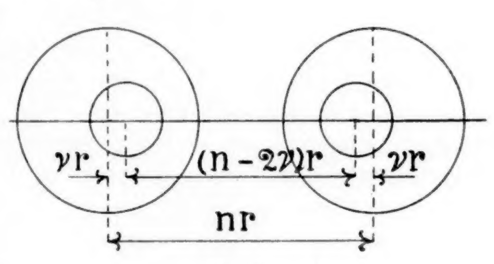


Fig. 2.

Nach Fig. 2 erhalten wir demnach folgende zwischen den Atomen wirkenden Kräfte:

a. die abstossende Kraft zwischen den Hüllen:

$$P_1 = \frac{H^2}{n^2 r^2};$$

b. die anziehende Kraft zwischen der Hülle und seinem eigenen Kerne:

$$P_2 = \frac{\alpha H}{r^2}\,\nu;$$

diese Kraft ist demnach proportional der Entfernung des Kerns von dem Mittelpunkte der Hülle, in diesem selbst ist die Anziehung $= 0$;

---

[1]) Da die molekularen Kräfte ebenfalls nach derselben Potenz der Entfernung abnehmen müssten, so würde das Newtonsche Anziehungsgesetz zu einer unendlich grossen Verdampfungswärme führen. Damit diese proportional der verdampften Menge bleibt, müssen die Kräfte im umgekehrten Verhältnisse der fünften oder einer noch höhern Potenz abnehmen. Da jedoch für eine höhere als die zweite Potenz die Anziehung nicht mehr so wirkt, als wenn die Massen der kugelförmig gedachten Atome in ihren Mittelpunkten vereinigt wären, so ergeben sich so verwickelte Berechnungen, dass in dieser Abhandlung nicht näher darauf eingegangen werden kann.

c. die anziehende Kraft zwischen den Kernen zweier Atome:

$$P_3 = \frac{\beta^2}{(n - 2v)^2 r^2}.$$

Diese drei Kräfte müssen gleich gross sein; wir erhalten demnach die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{H^2}{n^2} = \frac{\beta^2}{(n - 2v)^2} = aHv.$$

Die anziehende Kraft P_3 zwischen zwei Atomen ist nun, weil sie von den exzentrisch liegenden Kernen ausgeht, nicht mehr gleichmässig im Raume verteilt. Die Folge ist, dass ein drittes Atom nicht mehr mit derselben Kraft wie das zweite Atom festgehalten werden kann. Es müssen sich daher je zwei Atome zu einem Moleküle verbinden.

Denken wir uns durch irgend eine Kraft ein Atom aus dem Molekularverbande losgelöst, so wird der Kern zwischen + und $-vr$ schwingen. Trifft dieses Atom dann auf ein Molekül eines andern Elementes, so wird die Entfernung der Kerne um $2vr$ geringer, als wenn das Atom sich noch im Molekülverbande befände. Hieraus erklärt sich in einfacher Weise, warum Elemente in dem Augenblicke, wo sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden (im status nascendi) viel leichter Verbindungen eingehen, als wenn sie im freien Zustande auftreten.

Da die grösste Anziehungskraft in der Richtung der kürzesten Entfernung des Kerns von der Oberfläche der Hülle zur Wirkung kommt, so müssen bei einem Atome mit zwei oder mehrern Kernen auch zwei oder mehrere solche bevorzugte Kraftrichtungen vorhanden sein. Solche Atome können sich daher mit einer entsprechenden Anzahl einkerniger Atome verbinden; wir haben somit ein mehrwertiges Atom erhalten.

Nach den Anschauungen der theoretischen Chemie ist die Affinität mehrwertiger Atome ausschliesslich oder wenigstens vorzugsweise in gewissen Richtungen wirksam; die Zahl dieser bevorzugten Richtungen oder Strahlen soll dem chemischen Werte der Atome entsprechen. So sollen z. B. die vier Valenzeinheiten des Kohlenstoffatoms ihre anziehende Kraft von dessen Mittelpunkte aus in der Richtung der vier Ecken eines regulären Tetraeders zur Wirkung bringen. Jedoch ist weder die Wertigkeit, noch die Valenzrichtung eine unveränderliche Eigenschaft der Atome.

Betrachten wir ein vierkerniges Atom, so leuchtet ohne weiteres ein, dass die Kerne, sobald sie nicht gewaltsam daran verhindert sind, in den Eckpunkten eines Tetraeders gelagert sein müssen. Dadurch

sind die obigen Valenzrichtungen gegeben. Je kleiner das Atomvolumen ist, desto grösser muss die Entfernung der Kerne im Verhältnis zu dem Halbmesser des Atomes und ebenfalls der Einfluss von $n - 2v$ sein. Daher müssen sich sowohl die Wertigkeit, wie die Valenzrichtungen um so weniger veränderlich zeigen, je kleiner das Atomvolumen ist. In der Tat ist auch das Kohlenstoffatom, welches unter allen Elementen das kleinste Atomvolumen besitzt, von fast konstanter Vierwertigkeit, so dass diese die Grundlage der organischen Strukturchemie bildet. Ebenso zeigen bei dem Kohlenstoffatom die Valenzrichtungen sich so wenig veränderlich, dass von verschiedenen Seiten sogar eine tetraederförmige Gestalt des Kohlenstoffatoms selbst zur Erklärung dieser Eigenschaft angenommen worden ist.

Bei einer chemischen Verbindung wird die Lage der Kerne in bezug auf den Mittelpunkt des Atomes verändert. Diese Veränderung kann derartig sein, dass in einer oder mehrern Richtungen die Entfernung $n - 2v$ so gross wird, dass der betreffende Kern die zur Verbindung mit einem andern Atom erforderliche Anziehungskraft nicht mehr ausüben kann. Wir sehen, dass somit die Anzahl der Kerne der Maximalwertigkeit des Atoms entspricht, dass aber unter Umständen ein oder mehrere Kerne nicht zu chemischer Vereinigung gelangen können, und dass daher die Wertigkeit eines Atoms in Übereinstimmung mit der Erfahrung keine unveränderliche Eigenschaft der Atome sein kann.

Im festen Zustande eines Körpers können die Moleküle nur um gewisse Gleichgewichtslagen schwingen, nicht aber ihren Ort verändern. In diesem Aggregatzustande können daher die Kerne, falls drei oder mehrere in einem Atom vorhanden sind, durch die Atomkräfte in verschiedenen relativen Lagen festgehalten werden. Eine Änderung der gegenseitigen Lage der Kerne muss auch eine Änderung der Lage und der Entfernung der Moleküle herbeiführen. Die Folge wird eine Änderung der Dichte, der molekularen Kräfte und mit diesen ebenfalls des Schmelzpunktes und der Kristallform.

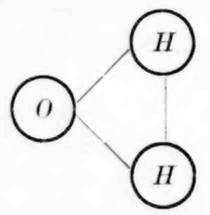
In der Tat findet man unter den Elementen, welche Allotropie zeigen, nur solche mit einer Maximalwertigkeit von 3 und höher.

Wir haben nun gesehen, dass die verschiedensten chemischen Eigenschaften sich auf das einfache Kraftgesetz $\frac{a}{x^n}$ zurückführen lassen, und bedürfen daher nicht mehr der üblichen Hypothese von der Sättigung der Affinitäten. Wir haben demnach eine chemische Verbindung, wie z. B. Wasser, nicht mehr nach der Formel:

$$H - O - H$$

aufzufassen, nach welcher die beiden Valenzen des Sauerstoffatoms sich gegen je eine Valenz der Wasserstoffatome gesättigt haben, so dass zwischen letztern keine Kräfte mehr geltend gemacht werden. Nach dieser Formel würden die beiden Wasserstoffatome um das Sauerstoffatom beliebig schwingen können, so dass das Molekül keine bestimmte Gestalt hätte.

Nach dem entwickelten Anziehungsgesetze dagegen müssen auch zwischen den Wasserstoffatomen Anziehungskräfte wirken, und haben wir uns daher das Wassermolekül nach der stabilen Formel:



vorzustellen.

Die gegenseitige Entfernung der Wasserstoffatome muss durch die einwirkenden Kräfte des Sauerstoffatoms eine andere als im Wasserstoffmolekül sein. Da nun Wasser unter grosser Wärmeentwicklung gebildet wird, so dürfen wir ohne weiteres annehmen, dass die Wasserstoffatome durch die anziehende Kraft des Sauerstoffatoms näher aneinander gezogen worden sind und sich daher in einer geringern Entfernung als im Wasserstoffmolekül befinden. Wäre umgekehrt zur Bildung von Wasser eine Zuführung von Wärme erforderlich gewesen, so dürften wir annehmen, dass diese zur Auseinanderbewegung der Wasserstoffatome verbraucht worden wäre, und dass daher letztere eine grössere Entfernung in der Verbindung, als im Wasserstoffmolekül einnehmen würden.

Bei einer Verbindung eines dreiwertigen mit drei einwertigen Atomen, wie z. B. Ammoniak, gilt ebenfalls nicht mehr die gewöhnliche unstabile Formel:

$$N\begin{matrix} \diagup H \\ -H. \\ \diagdown H \end{matrix}$$

Wir haben uns vielmehr die Wasserstoffatome durch gegenseitige Kräfte gebunden in den Ecken eines Dreiecks liegend vorzustellen. Bezeichnen wir die Gleichgewichtsentfernung zwischen den Wasserstoffatomen mit n und diejenige zwischen einem Stickstoffatom und einem Wasserstoffatom mit N, so ergibt sich ohne weiteres, dass eine stabile ebene Lage der vier Atome nur für:

$$N < \frac{n}{2 \cos 30} = 0{\cdot}577\, n$$

möglich ist. Für grössere Werte von N ist nur eine räumliche Lage der Atome in den Endpunkten eines Tetraeders möglich.

Bei einer Verbindung eines vierwertigen Atoms mit vier einwertigen Atomen ist eine ebene Anordnung überhaupt nicht möglich, da die einwertigen Atome nur eine tetraederförmige Lage einnehmen können. Das vierwertige Atom muss sich dann im Mittelpunkte des Tetraeders befinden.

Nun lehrt die theoretische Chemie, dass z. B. bei Methan und seinen Derivaten nach dem chemischen Verhalten eine andere Gruppierung der Atome überhaupt nicht möglich sein kann.

Schlussfolgerungen.

Nun sind wir leider noch nicht in der Lage, bei chemischen Verbindungen die relativen Atomentfernungen und somit die genaue Lage der Atome berechnen zu können. Dagegen können wir aus der beobachteten spezifischen Wärme der gasförmigen Elemente die relative Atomentfernung dieser berechnen. Wir werden dabei finden, dass diese bei den nicht zur Dissociation neigenden Gasen fast durchweg gleich dem $2^1/_2$ fachen Halbmesser des Atomes ist. Bei chemischen Verbindungen mit grosser Wärmeentwicklung dürfen wir eine kleinere und bei solchen mit grosser Wärmebindung eine grössere Entfernung der Atome als bei den betreffenden Elementen erwarten.

Die Atomenergie.

In Fig. 3 sei AA' ein ruhendes und BB' ein unter dem Winkel φ mit der Geschwindigkeit w anstossendes zweiatomiges Molekül. Die Atome sollen gleich gross sein. Das gestossene Atom A wird dann eine Geschwindigkeit xw erhalten, welche wir in die Seitengeschwindigkeiten $u = xw \cos \varphi$ und $v = xw \sin \varphi$ zerlegen. Nach wiederholten Stössen, wobei auch AA' ebenso oft als stossendes wie als gestossenes Molekül auftritt, wird der Beharrungszustand für $x = 1$ ein-

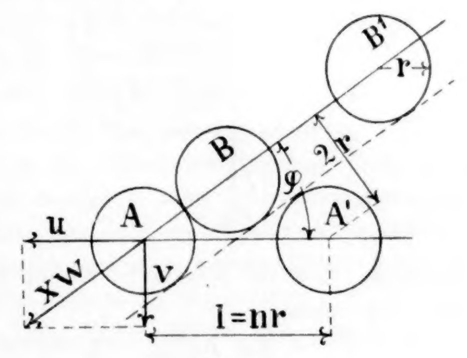


Fig. 3.

treten. Da die Stösse in allen Richtungen stattfinden, so kann eine dauernde Rotation eines Moleküls nicht auftreten. Daher ist für die Atomenergie nur die Schwingung in der Verbindungslinie AA' massgebend. Wir erhalten somit für die Energie eines Atoms den Ausdruck:

$$\frac{1}{n} E = K \cos^2 \varphi,$$

und weiter:

$$\lambda = \frac{E}{nK} = \cos^2 \varphi. \qquad (5)$$

Um dieses Verhältnis zu finden, ist es nur erforderlich, den kleinsten Winkel zu berechnen, unter welchem ein Zusammenstoss der Moleküle stattfinden kann.

Da nun dieser Winkel niemals gleich Null werden kann, so muss das Verhältnis des auf ein einzelnes Atom entfallenden Teiles der Atomenergie zu der Molekularenergie stets kleiner als 1 sein. Zu derselben Schlussfolgerung kommt auch O. E. Meyer, wie bereits Seite 258 erwähnt.

Diese Betrachtung lässt sich auch auf Moleküle mit beliebig vielen Atomen ausdehnen. Nur muss dann berücksichtigt werden, dass der Winkel φ für jedes einzelne Atom von der Verbindungslinie des Schwerpunktes des betreffenden Atoms mit dem Schwerpunkte des ganzen Moleküls aus zu rechnen ist.

Nach dem Anziehungsdiagramm Fig. 4 verläuft der positive Teil der Kurve flacher als der negative. Infolgedessen muss die Schwingungsweite x_1 grösser als x_2 sein; deshalb wird mit wachsender Atomenergie die mittlere Atomentfernung l zunehmen, und somit der Stosswinkel φ abnehmen. Es wird daher in voller Übereinstimmung mit der Beobachtung das Verhältnis der Atomenergie zur molekularen Energie mit Zunahme dieser ebenfalls zunehmen, d. h. die spezifische Wärme wird ebenfalls mit der Temperatur zunehmen.

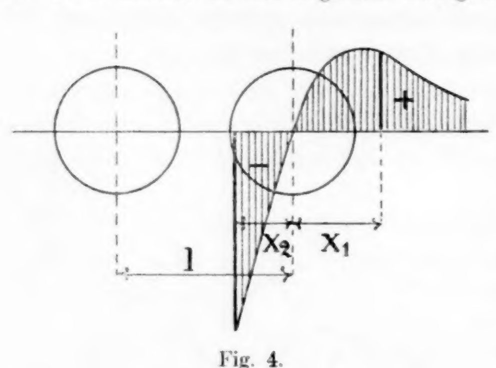


Fig. 4.

Die Kurve der Atome von starker Affinität verläuft in beiden Richtungen von dem Nullpunkte aus steil und beinahe geradlinig; daher werden die beiden Schwingungsweiten x_1 und x_2 anfänglich beinahe gleich gross und an und für sich klein sein, so dass die spezi-

fische Wärme bei nicht zu hohen Temperaturen beinahe konstant bleiben muss. Für Atome mit geringer Affinität, welche leicht zur Dissociation neigen, verläuft dagegen der positive Teil der Kurve flach; daher wird die Mittelentfernung der Atome und entsprechend dieser die spezifische Wärme mit der Temperatur rasch zunehmen.

Bei der weitern Berechnung wollen wir so niedrige Temperaturen annehmen, dass wir von einer Änderung der Mittelentfernung der Atome absehen können.

Nach Fig. 3 ergibt sich der kleinste Stosswinkel aus der Beziehung:

$$\sin\varphi = \frac{2r}{l} = \frac{2}{n},$$

hieraus folgt: $$\lambda = \cos^2\varphi = 1 - \frac{4}{n^2},$$

und weiter: $$n = \frac{2}{\sqrt{1-\lambda}}.$$

Nach den Beobachtungen erhalten wir:

Element	n	n^2
Wasserstoff	2·44	5·96
Stickstoff	2·42	5·88
Sauerstoff	2·44	5·93
Chlor 0°	2·81	7·89
„ 13—202°	3·29	10·80
„ 16—343°	2·92	8·54
Jod	3·19	10·18
Brom	3·34	11·14

Für die nicht dissociierenden Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ist n annähernd gleich gross und von der Temperatur beinahe unabhängig. Wir wollen für diese Elemente:

$$n^2 = 6 \quad \text{und:} \quad n = \sqrt{6} \quad \text{setzen.}$$

Die relative Grösse der Atome lässt sich nur annähernd schätzen. Wäre bei sämtlichen Elementen die Molekularentfernung proportional der Atomentfernung und diese wiederum dem Atomdurchmesser proportional, so liessen sich letztere aus dem sogenannten Atomvolumen[1]) für Elemente, deren Moleküle eine gleiche Anzahl Atome enthalten, ohne weiteres berechnen. Für Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff dürfte diese Annahme wegen des gleichen Wertes von n zulässig sein. Für Chlor, Brom und Jod wäre das Atomvolumen, dem grössern Werte von n entsprechend, zu reduzieren. In der weitern Berechnung kommen

[1]) Quotient von Atomgewicht und spezifischem Gewicht.

auch Elemente vor, deren spezifische Wärme im gasförmigen Zustande unbekannt ist, wie Kohlenstoff und Schwefel. Da wir bei diesen Elementen eine ebenso feste Verbindung ihrer Atome wie bei Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff erwarten dürfen, so wollen wir auch für jene $n = \sqrt{6}$ annehmen. Da wir das spezifische Gewicht der schwer kondensierbaren Gase im festen Zustande nicht kennen, und da dieses im flüssigen Zustande im hohen Grade mit der Temperatur veränderlich ist, so dürften wir der Wahrheit am nächsten kommen, wenn wir das spezifische Gewicht unter übereinstimmenden Zuständen, und zwar bei dem Siedepunkte unter Atmosphärendruck zugrunde legen. Wir erhalten dann folgende Werte:

Element	Atomgewicht G	Spezifisches Gewicht d		Atomvolumen A
		bei dem Siedepunkte	0°	
Sauerstoff	16·00	1·1375—1·11378, *Dewar*, Ch. N. 73 1·134 *Ladenburg* und *Krüger*		14·09
Wasserstoff	1·008	0·07 *Dewar*, Ch. N. 73		14·40
Stickstoff	14·04	0·885 *Olszewski*, Wied. Ann. 31 0·850 *Dewar*, Ch. N. 73 0·7914 *Drugman* und *Ramsay* 1900 0·791 *Travers*, 1901		16·93
Chlor	35·45	1·507 *Drugman* und *Ramsay* 1900		15·59
Schwefel	32·06	1·563 berechnet nach *Kopp*	2·07	20·51
Kohlenstoff	12·00	?	3·52	2·577

Da die relative Entfernung der Chloratome grösser als bei den vorstehenden Elementen ist, so ist das tatsächliche Volumen kleiner als $\frac{d}{G}$. Nach Seite 267 ist für Chlor n^2 bei $0^0 = 7{\cdot}89$; demnach wird:

$$A = \frac{d}{G} \sqrt{\frac{6}{7{\cdot}89}}^{\,3}.$$

Für Kohlenstoff ist das Volumen unter Vergleichung der spezifischen Gewichte von Kohlenstoff und Schwefel bei 0° berechnet. Untenstehende Tabelle enthält die relativen Atomdurchmesser μ der Reihe nach auf Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bezogen.

Element	Relative Atomdurchmesser μ		
	O	H	C
Sauerstoff, O	1·00	0·99	1·76
Wasserstoff, H	1·01	1·00	1·77
Stickstoff, N	1·06	1·06	1·87
Chlor Cl	1·04	1·03	1·82
Schwefel, S	1·13	1·12	2·00
Kohlenstoff, C	0·57	0·56	1·00

Berechnung der Atomenergie dreiatomiger Gase nach dem Typus NM_2.

Zur Berechnung der Atomenergie haben wir den kleinsten Winkel zwischen Stossrichtung und den von dem Schwerpunkte P ausgehenden Verbindungslinien PN, PM_1 und PM_2 der Fig. 5 zu bestimmen.

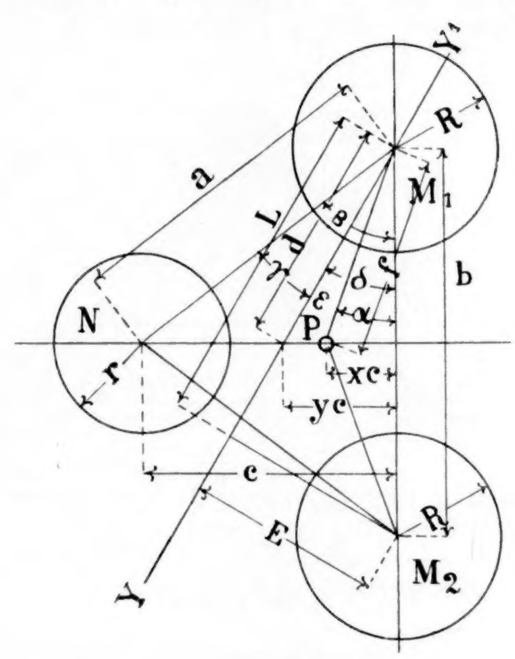


Fig. 5.

Bezeichnen N und M gleichzeitig die Atomgewichte, so erhalten wir für $R = \mu r$ folgende Werte:

$$a^2 = \frac{n^2 r^2}{4}(\mu + 1)^2, \quad b^2 = n^2 \mu^2 r^2, \quad c^2 = \frac{n^2 r^2}{4}(2\mu + 1),$$

$$\alpha = \operatorname{arc\,tg} \frac{2c}{b} x, \quad \beta = \operatorname{arc\,tg} \frac{2c}{b}, \quad x = \frac{N}{N + 2M}.$$

Die entsprechenden Atome des stossenden Moleküls erhalten den Index 1.

A. Stösse gegen das N-Atom.

Damit das Atom N' nicht vorher gegen ein M-Atom anstösst, muss nach Fig. 6:

$$h^2 \geqq (\varrho_1 + \varrho_2)^2_{\text{max.}} - \frac{b^2}{4}$$

sein. Nach Fig. 7 ist:

$$\varrho_1 + \varrho_2 = \sqrt{r^2 - z^2} + \sqrt{R^2 - (m - z)^2}$$

und erreicht einen Maximalwert für:

$$z = \frac{m}{\mu + 1};$$

mit diesem Werte wird: $h^2 \geqq (\mu + 1)^2 r^2 - m^2 - \frac{b^2}{4}$.

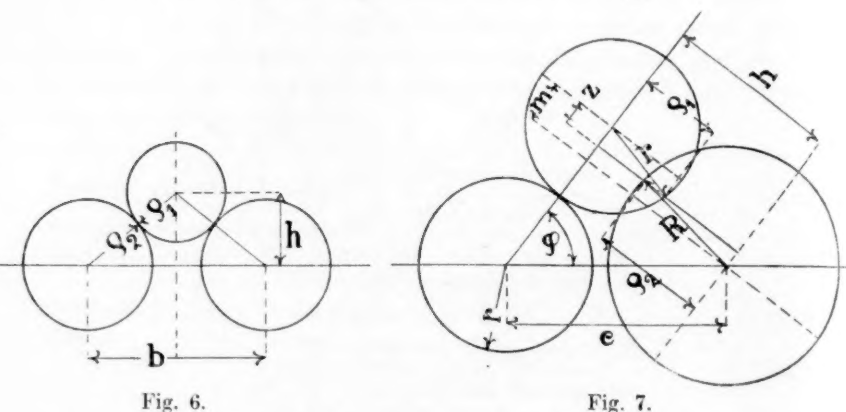


Fig. 6. Fig. 7.

Aus dieser Gleichung folgt wegen $m = 2r - e\cos\varphi$ und $h = e\sin\varphi$:

$$\cos\varphi \leqq \frac{(\mu+1)^2\left(\frac{n^2}{4} - 1\right) + 4}{2n\sqrt{2\mu+1}}$$

und wegen $\lambda = \cos^2\varphi$:

$$\lambda_{NN} = \frac{\left[(\mu+1)^2\left(\frac{n^2}{4} - 1\right) + 4\right]^2}{4n^2(2\mu+1)}. \tag{6}$$

Für $\mu = 1$ wird $\lambda = \frac{n^2}{12}$.

Gleichung (6) hat nur Gültigkeit, solange $m \geqq 0$ ist; wenn daher $e\cos\varphi > 2r$ ist, so muss die Berechnung für $m = 0$ durchgeführt werden, weil das N'-Atom über den höchsten Punkt des M-Atoms hinweggehen muss. In diesem Falle erhalten wir:

$$\lambda'_{NN} = \frac{(\mu+1)^2\left(1 - \frac{4}{n^2}\right)}{2\mu+1}. \tag{7}$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (6) und (7) erhalten wir:

$$n^2 = 4 + \frac{16}{(\mu+1)^2} = A,$$

demnach gilt Gleichung (6) für $n^2 < A$ und Gleichung (7) für $n^2 \geqq A$. Ist μ erheblich grösser als 1, so können die beiden M'-Atome die M-Atome berühren; wir haben dann nach Fig. 8 die Beziehung:

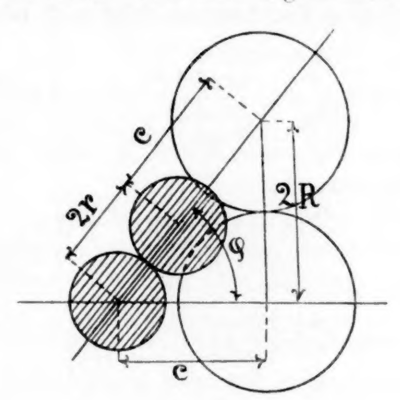


Fig. 8.

$$\cos\varphi = \frac{(2r+c)^2 + c^2 - 4R^2}{2(2r+c)c}$$

und erhalten nach einfacher Umformung:

$$\lambda^2_{NN} = \frac{\left[\left(2+\frac{n}{2}\sqrt{2\mu+1}\right)^2 + \frac{n^2}{4}(2\mu+1) - 4\mu^2\right]^2}{n^2\left(2+\frac{n}{2}\sqrt{2\mu+1}\right)^2(2\mu+1)}. \tag{8}$$

Für den Stoss eines M'-Atoms gegen das N-Atom erhalten wir:

$$\lambda_{MN} = \frac{\left[(\mu+1)^2\left(\frac{n^2}{4}+1\right) - 4\mu^2\right]^2}{n^2(\mu+1)^2(2\mu+1)}. \tag{9}$$

B. Stösse gegen ein M-Atom.

Wir wollen jetzt den Stoss von N' oder M' für eine beliebige Richtung, welche einen Winkel ψ mit der Bildfläche bildet, für den besondern Fall, dass $n^2 = 6$ ist, untersuchen. Die Projektion dieser Richtung ist in Fig. 5 durch die Strecke YY^1 dargestellt. Wir untersuchen zunächst den Stoss von N' gegen M_1 unter der Bedingung, dass N' nicht an M_2 anstossen darf. Es gelten dann die Beziehungen:

$$h^2 \geqq (\varrho_1 + \varrho_2)^2_{\max.} - E^2, \quad m = (\mu+1)r - L\cos\psi,$$

$$h = L\sin\psi, \quad L = b\cos\delta \quad \text{und:} \quad \operatorname{tg}\delta = y\frac{\sqrt{2\mu+1}}{\mu};$$

hieraus folgt: $$\cos^2 \psi_1 = 1{\cdot}5 \frac{\mu^2 + (2\mu + 1)\, y^2}{(\mu + 1)^2}. \tag{10}$$

Diese Gleichung ist wiederum nur für positive Werte von m gültig, d. h. für $L \cos \psi_1 \leqq (\mu + 1) r$, hiernach folgt $\mu \leqq 1{\cdot}366$. Ist μ grösser, so ergibt sich:

$$\cos^2 \psi_2 = \frac{1}{\mu^4} \left[\mu^2 - \frac{(\mu + 1)^2}{6}\right] [\mu^2 + (2\mu + 1)\, y^2]. \tag{11}$$

Für den zweiten Fall, dass N' an M_1 stösst, ohne vorher an N anzustossen, erhalten wir:

$$\cos^2 \psi_3 = \frac{[2{\cdot}5\,(\mu + 1)^2 - 4]^2 [\mu^2 + (2\mu + 1)\, y^2]}{6\,(\mu + 1)^2 [\mu^2 + (2\mu + 1)\, y]^2} \tag{12}$$

für $\mu \leqq 1{\cdot}828$, und:

$$\cos^2 \psi_4 = \frac{[(\mu + 1)^2 - {}^8/_3] [\mu^2 + (2\mu + 1)\, y^2]}{[\mu^2 + (2\mu + 1)\, y]^2} \tag{13}$$

für $\mu \geqq 1{\cdot}828$.

Wir hatten bis jetzt den Wert von $\cos^2 \psi$ für eine beliebige Lage von $Y Y^1$ berechnet, und zwar unter der Bedingung, dass das stossende Atom entweder nicht an N oder an M_2 anstossen dürfe. Den kleinsten möglichen Wert von ψ erhalten wir durch Gleichsetzen der für beide Fälle gefundenen Gleichungen für $\cos^2 \psi$. Wir erhalten dann:

1. für $\mu \leqq 1{\cdot}366$:

$$y_1 = \frac{-\mu^2 + 10\mu - 3}{6\,(2\mu + 1)}, \tag{14}$$

$$\cos^2 \psi = \frac{1{\cdot}5}{(\mu + 1)^2} [\mu^2 + (2\mu + 1)\, y_1^2]; \tag{15}$$

2. für $\mu > 1{\cdot}366 < 1{\cdot}828$:

$$y_2 = \frac{\mu^2}{2\mu + 1} \left[\frac{5\mu^2 + 10\mu - 3}{2(\mu + 1)\sqrt{5\mu^2 - 2\mu - 1}} - 1\right], \tag{16}$$

$$\cos^2 \psi = \frac{1}{\mu^2} \left[1 - \frac{(\mu + 1)^2}{6\mu^2}\right] [\mu^2 + (2\mu + 1)\, y_2^2]; \tag{17}$$

3. für $\mu > 1{\cdot}828$:

$$y_3 = \frac{\mu^2}{2\mu + 1} \left[\sqrt{\frac{6\mu^2 + 12\mu - 10}{5\mu^2 - 2\mu - 1}} - 1\right], \tag{18}$$

$$\cos^2 \psi = \frac{1}{\mu^2} \left[1 - \frac{(\mu + 1)^2}{6\mu^2}\right] [\mu^2 + (2\mu + 1)\, y_3^2]. \tag{19}$$

Für den Stoss eines M'-Atoms gelten allgemein:

$$y = \frac{\mu}{2\mu + 1}, \tag{20}$$

$$\cos^2 \psi = {}^3/_4 \frac{\mu + 1}{2\mu + 1}. \tag{21}$$

Nach Fig. 5 ist der räumliche Winkel zwischen Stossrichtung und PM_1 durch:

$$\cos \varphi = \cos \psi \cos \varepsilon$$

gegeben. Wegen:

$$\cos \varepsilon = \frac{d^2 + f^2 - c^2 (y - x)^2}{2fd}$$

folgt:
$$\cos^2 \varepsilon = \frac{[\mu^2 + (2\mu + 1) xy]^2}{[\mu^2 + (2\mu + 1) y^2][\mu^2 + (2\mu + 1) x^2]}. \tag{22}$$

Da $\lambda = \cos^2 \varphi$ ist, so erhalten wir diesen Wert durch Multiplikation der Gleichungen (15), (17), (19) und (21) mit Gleichung (22).

Vergleich mit den Beobachtungen.

Nach den Bemerkungen Seite 265 müssen die berechneten Werte von λ und C_p für Gase mit positiver Bildungswärme zu gross und für solche mit negativer Bildungswärme zu klein ausfallen. Nach untenstehenden Tabellen macht hiervon nur SO_2 eine Ausnahme, indem für diesen Stoff trotz der hohen positiven Bildungswärme eine fast vollständige Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte stattfindet. Da ferner die berechneten Werte für CS_2 viel geringer sind, als bei der verhältnismässig geringen negativen Bildungswärme zu erwarten ist, so dürfte die willkürlich angenommene relative Atomentfernung des Schwefels zu gering sein. Es muss auch berücksichtigt werden, dass SO_2 den Gasgesetzen nur unvollkommen folgt, so dass die äussere Arbeit grösser als zwei Kalorien ist. Daher müssen die aus den Beobachtungen sich ergebenden Werte von λ und C_p grösser als bei einem idealen Gase sein.

Beobachter	λ	C_p	k
H_2O. Bildungswärme + 58·3.			
Gray	0·203	6·824	1·414
Regnault	0·406	8·659	1·300
Linde	0·432	8·884	1·290
„	0·422	8·794	1·294
„	0·416	8·742	1·297
„	0·408	8·668	1·299
„	0·404	8·632	1·301
De Lucchi	0·469	9·220	1·277
Mittelwerte	**0·395**	**8·553**	**1·305**
Berechnete Werte	**0·435**	**8·915**	**1·290**

Beobachter	λ	C_p	k
CO_2. Bildungswärme + 94·3.			
Regnault	0·345	8·109	1·327
„	0·434	8·910	1·288
„	0·505	9·544	1·265
Wiedemann	0·399	8·589	1·305
„	0·505	9·544	1·265
„	0·611	10·503	1·190
Wüllner	0·381	8·431	1·311
„	0·455	9·092	1·282
Müller	0·505	9·547	1·265
De Lucchi	0·428	8·849	1·292
Mittelwerte	**0·457**	**9·111**	**1·281**
Berechnete Werte	**0·632**	**10·688**	**1·230**

Beobachter	λ	C_p	k	Beobachter	λ	C_p	k
SO_2. Bildungswärme + 69·3.				N_2O. Bildungswärme — 20·6.			
Regnault	0·512	9·609	1·263	*Regnault*	0·552	9·971	1·251
Müller	0·535	9·815	1·256	*Wiedemann*	0·486	9·371	1·271
Cazin	0·515	9·635	1·262	"	0·542	9·878	1·254
Mittelwerte	**0·521**	**9·685**	**1·260**	Mittelwerte	**0·527**	**9·740**	1·259
Berechnete Werte	**0·512**	**9·608**	**1·263**	Berechnete Werte	**0·520**	**9·680**	1·260
H_2S. Bildungswärme + 4·8.				CS_2. Bildungswärme — 25·4.			
Regnault	0·373	8·352	1·316	*Regnault*	0·794	12·148	1·197
Capstick	0·320	7·882	1·340	*Capstick*	0·597	10·368	1·239
Müller	0·472	9·246	1·276	*Müller*	0·842	12·578	1·234
				Beyme	0·751	11·759	1·189
				Stevens	0·617	10·553	1·205
Mittelwerte	**0·388**	**8·560**	**1·311**	Mittelwerte	**0·720**	**11·481**	1·213
Berechnete Werte	**0·451**	**9·059**	**1·283**	Berechnete Werte	**0·577**	**10·193**	1·244

Berechnung der Atomenergie eines vieratomigen Gases.

Ammoniak, NH_3, Bildungswärme + 12·2.

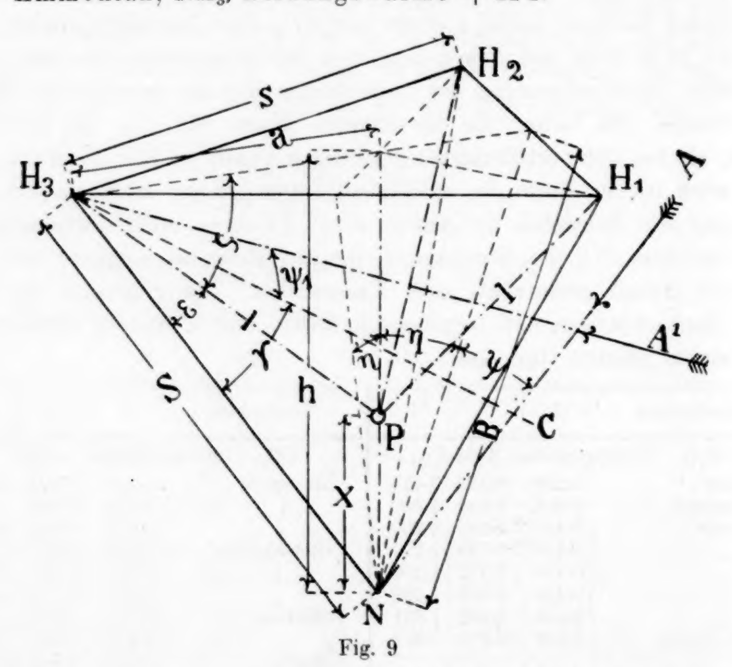


Fig. 9

Da die Entfernungen der Wasserstoff- und der Stickstoffatome annähernd gleich gross sind, so ist nach Seite 265 nur eine räumliche Lagerung der Atome möglich.

Es bedeute:

P den Schwerpunkt des Moleküls,

r den Halbmesser der Wasserstoffatome,

R den Halbmesser der Stickstoffatome, so erhalten wir nach Fig. 9:

$$s = nr = 2{\cdot}450r, \quad S = {}^1/_2 n(R + r) = 2{\cdot}522r,$$
$$x = 0{\cdot}369r, \quad h = 2{\cdot}088r, \quad l = 2{\cdot}225r, \quad a = 1{\cdot}414r,$$
$$B = 2{\cdot}204r,$$
$$\eta = \arccos\frac{h}{B} = 18^0\,40',$$
$$\zeta = \arccos\frac{a}{l} = 50^0\,30',$$
$$\zeta + \varepsilon = \arccos\frac{a}{S} = 55^0\,50' \text{ und}$$
$$\varepsilon = 5^0\,20'.$$

Wir wollen zunächst den Stoss eines H-Atoms in der Richtung AN gegen das N-Atom untersuchen. Nach Gleich. (9) erhalten wir:

$$\psi = \arccos\frac{(\mu+1)^2\left(\frac{n^2}{4}+1\right) - 4\mu^2}{n(\mu+1)\sqrt{2\mu+1}} = 43^0\,20'.$$

Der Stosswinkel ist:

$$\varphi = \psi + \eta = 62^0\,0',$$

demnach erhalten wir:

$$\lambda_{HN} = \cos^2\varphi = 0{\cdot}220.$$

Zur Ermittlung des kleinsten Stosswinkels zwischen den Wasserstoffatomen müssen wir zunächst den Winkel ψ_1 zwischen der Stossrichtung A_1H_3 und der Ebene NH_1H_3 bestimmen. Wir erhalten nach Gleichung (21):

$$\psi_1 = \arccos\sqrt{\frac{3}{4}\,\frac{\mu+1}{2\mu+1}} = 44^0\,40'.$$

Die Strecke CH_3 entspricht der Strecke YY^1 der Fig. 5, demnach ist:

$$\gamma = \beta - \delta = \operatorname{arc\,tg}\frac{2c}{b} - \operatorname{arc\,tg}\frac{2c}{b}\,y.$$

Nach Gleichung (20) ist $y = \frac{\mu}{2\mu+1}$, mit $\mu = \frac{1}{1{\cdot}06}$ erhalten wir:

$$\gamma = 30^0\,25'.$$

Nach Fig. 10 ist der Winkel ω, den die durch die Stossrichtung A^1H_3 und die Verbindungslinie NH_3 gelegte Ebene mit der Ebene NH_1H_3 bildet, gegeben durch die Gleichung:

$$\cos\omega = \operatorname{tg}\gamma\,.\,\operatorname{cotg}\xi;$$

nun ist:

$$\cos\xi = \cos\psi_1 \cos\gamma,$$

daher wird:

$$\omega = \arccos \frac{\sin\gamma \cos\psi_1}{\sqrt{1 - \cos^2\psi_1 \cos^2\gamma}} = 62^\circ 55'.$$

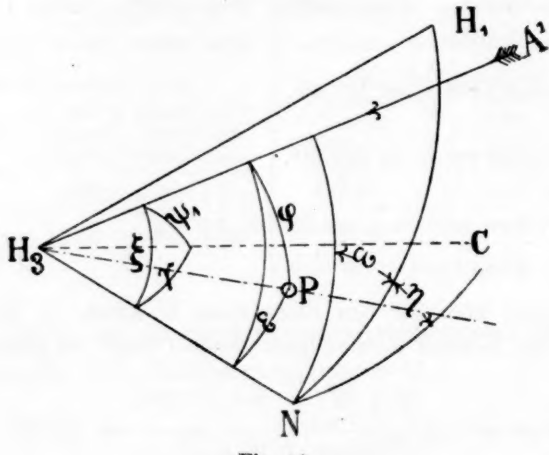


Fig. 10.

Wir müssen nun den Winkel φ bestimmen, den die Stossrichtung $A^1 H_3$ mit der von dem Schwerpunkte P des Moleküls nach dem Mittelpunkte des Atoms H_3 gehende Verbindungslinie PH_3 bildet. Wir erhalten dann:

$$\cos\varphi = \cos\xi \cos\varepsilon + \sin\xi \sin\varepsilon \cos(\eta + \omega) = 0{\cdot}617$$

und:

$$\lambda_{HH} = \cos^2\varphi = 0{\cdot}381.$$

Vergleich mit den Beobachtungen.

Beobachter	λ	C_p	k
Wiedemann	0·296	8·547	1·305
„	0·340	9·076	1·282
„	0·384	9·605	1·263
Müller	0·386	9·634	1·262
Wüllner	0·276	8·309	1·317
„	0·352	9·220	1·277
Mittelwerte	**0·339**	**9·065**	**1·284**
Berechnete Werte	**0·341**	**9·092**	**1·282**

Die berechneten Werte stimmen demnach fast vollständig mit den beobachteten überein, welches bei der geringen Bildungswärme zu erwarten war.

Berechnung der Atomenergie fünfatomiger Gase.

a. Methan, CH_4, Bildungswärme $+18{\cdot}9$.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Theorie müssen nach den stereochemischen Ansichten bei Methan und seinen Derivaten die vier an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome um dasselbe in der Stellung der Ecken eines regulären Tetraeders gelagert sein. Nach Fig. 11 gelten dann folgende Beziehungen:

$$a = \tfrac{2}{3}\sqrt{2}\,l, \quad h = \tfrac{4}{3}l, \quad x = \tfrac{1}{4}h,$$

$$\zeta = \text{arc}\cos\frac{a}{l} = 19^{0}\,30'.$$

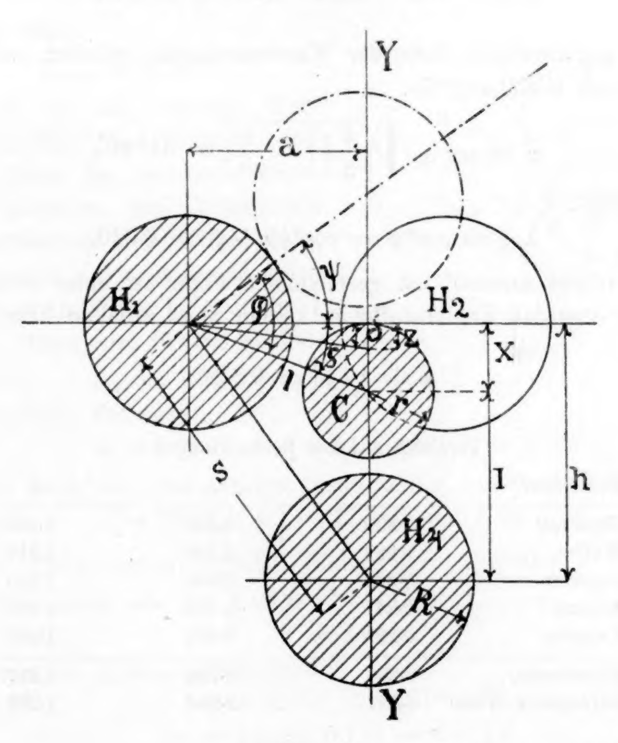


Fig. 11.

Die relative Entfernung der Wasserstoffatome muss grösser als $n = \sqrt{6}$ sein, da diese durch das in der Mitte des Moleküls befindliche Kohlenstoffatom auseinander gedrängt worden sind. Umgekehrt muss wegen der zwischen den Wasserstoffatomen wirkenden Kräfte die Entfernung l eines Wasserstoffatoms von dem Kohlenstoffatom kleiner als $^1/_2\,(R + r)\sqrt{6}$

sein. Den grössten Wert von l erhalten wir, wenn wir diese Kräfte gleich Null setzen; dann wird wegen $\mu = \frac{R}{r} = 1{\cdot}77$:

$$l_{max.} = 3{\cdot}39\,r.$$

Setzen wir diese Kräfte unendlich gross, so folgt:

$$l_{min.} = R + r = 2{\cdot}77\,r.$$

Wir nehmen den arithmetischen Mittelwert:

$$l = 3{\cdot}08\,r$$

an und erhalten dann:

$$s = 2{\cdot}84\,R \quad \text{und:} \quad n = \frac{s}{R} = 2{\cdot}84.$$

Für den gegenseitigen Stoss der Wasserstoffatome erhalten wir wegen $n^2 > 8$ nach Gleichung (7):

$$\psi = \text{arc cos} \sqrt{\frac{4}{3}\left(1 - \frac{4}{n^2}\right)} = 34^0\,50',$$

hieraus folgt:

$$\lambda_{HH} = \cos^2\varphi = \cos^2(\psi + \zeta) = 0{\cdot}340.$$

Aus der relativ massstäblich gezeichneten Figur ist ohne weiteres ersichtlich, dass das Kohlenstoffatom keinen Stoss erhalten kann. Demnach ist:

$$\lambda = \tfrac{4}{5}\,\lambda_{HH} = 0{\cdot}272.$$

Vergleich mit den Beobachtungen.

Beobachter	λ	C_p	k
Regnault	0·300	9·506	1·267
Müller	0·222	8·330	1·316
Capstick	0·226	8·390	1·313
Masson	0·241	8·270	1·319
Lussana	0·299	9·482	1·268
Mittelwerte	**0·258**	**8·796**	**1·297**
Berechnete Werte	**0·272**	**9·080**	**1·282**

b. Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4.

Bildungswärme aus amorphem Kohlenstoff + 21·0.

Mit $\mu = 1{\cdot}82$ und $n = \sqrt{7{\cdot}89}$ erhalten wir:

$$l = 3{\cdot}96\,r = 2{\cdot}18\,R.$$

Da die anziehenden Kräfte der Chloratome im Verhältnis zu den abstossenden Kräften klein sind, so dürfen wir die gegenseitige Anzie-

hung der Chloratome bei der Bestimmung der relativen Entfernung des Kohlenstoff- und eines Chloratoms vernachlässigen. Wir erhalten dann:

$$n' = \frac{s}{R} = 3{\cdot}56$$

und, wie bei Methan entwickelt:

$$\psi = 17^0 10' \text{ und } \varphi = \psi + \zeta = 36^0 40'; \text{ somit wird:}$$
$$\lambda_{ClCl} = \cos^2 \varphi = 0{\cdot}643.$$

Bei dem kleinen Werte von φ müssen wir untersuchen, ob nicht das Chloratom vorher an das Kohlenstoffatom anstossen wird. Nach Fig. 12 ist:

$$\cos \varphi_1 = \frac{4R^2 + l^2 - (R+r)^2}{4Rl} = 0{\cdot}728;$$

hieraus folgt:

$$\lambda'_{ClCl} = 0.530.$$

demnach ist nur letzterer Wert möglich. Da $n' > 4 \cos 30 = 3{\cdot}464$ ist, so kann das stossende Chloratom zwischen den Chloratomen des gestossenen Moleküls hindurch, so dass das Kohlenstoffatom einen Stoss in der Richtung YY^1 der Fig. 11 erhält. Daher wird für das Kohlenstoffatom: $\lambda_{ClC} = 1{\cdot}00$.

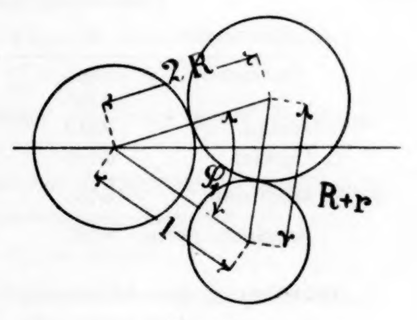


Fig. 12.

Wir erhalten demnach:

$$\lambda = 0{\cdot}624, \quad C_p = 14{\cdot}36 \text{ und } k = 1{\cdot}162.$$

Es liegt nur eine einzige Beobachtung von Capstick vor, nach welcher $\lambda = 0{\cdot}826, \quad C_p = 17{\cdot}930$ und $k = 1{\cdot}130$ sind.

c. Chloroform, $CHCl_3$. Bildungswärme $+46{,}6$.

Wir setzen wie für Methan:

$$l = 3{\cdot}08\, r$$

und wie für Kohlenstofftetrachlorid:

$$l_1 = 3{\cdot}96\, r, \ \zeta = 19^0\ 30'$$

und: $$\varphi_1 = \operatorname{arc} \cos 0{\cdot}728 = 43^0\ 20'.$$

Der Schwerpunktsabstand z ergibt sich aus der Beziehung:

$$3\, Cl z - C(h - l - z) - H(h - z) = 0$$

zu: $$z = 0{\cdot}173\, r;$$

folglich wird:

$$\delta = \operatorname{arctg} \frac{z}{a} = 2^0\ 40'.$$

Da der Schwerpunkt des Moleküls oberhalb des Mittelpunkts des Kohlenstoffatoms liegt, so ergibt sich:

$$\lambda_{ClCl} = \cos^2(\varphi_1 - \zeta + \delta) = 0.801.$$

Für den gegenseitigen Stoss der Wasserstoffatome haben wir die Beziehung:

$$\varphi = \arccos \frac{4R^2 + l^2 - (R + r)^2}{4Rl} = 49^0\,20',$$

daher folgt: $\lambda_{HH} = \cos^2 49^0\,20' = 0.424.$

Die Atomenergie des Kohlenstoffs ist wie bei CCl_4 gleich 1, und wir erhalten schliesslich: $\lambda = 0.765.$

Vergleich mit den Beobachtungen.

Beobachter	λ	Cp	k
Wiedemann	0·813	17·196	1·132
„	0·815	17·767	1·126
Stevens	0·689	15·333	1·150
Capstick	0·666	14·986	1·154
Mittelwerte	**0·755**	**16·321**	**1·140**
Berechnete Werte	**0·765**	**16·475**	**1·138**

Berechnung der Atomenergie eines zwölfatomigen Gases.

Benzol, C_6H_6, Bildungswärme — 11·3.

Den Vorrang unter den Strukturformeln des Benzols verdient die sogenannte zentrische oder Diagonalformel von Claus, nach welcher die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome ringförmig in derselben Ebene gruppiert sind. Es wird angenommen, dass die vierten Valenzen des Kohlenstoffs sich nicht einzeln gegeneinander absättigen, sondern sich in ihrer Gesamtheit paralysieren.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, eine räumliche Lage der Benzolatome zu finden; jedoch haben diese Versuche keine positive Lösung ergeben.

W. Körner, J. E. Marsch und W. Vaubel ordneten die sechs ringförmig verbundenen Kohlenstoffatome abwechselnd in zwei parallelen Ebenen an und die Wasserstoffatome wiederum in zwei ausserhalb dieser liegenden Ebenen.

A. Werner[1]) sagt von dieser Formel: „Man geht nicht zu weit, wenn man ihr in dem Sinne Wert beilegt, als sie zu zeigen vermag, wie das Benzolmolekül nicht konstituiert sein kann.“

[1]) Lehrbuch der Stereochemie S. 371.

Nach der den chemischen Tatsachen viel besser entsprechenden Gruppierung von J. E. Marsch und Lohschmidt sollen die Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome in je zwei parallelen Ebenen liegen. Genau zu demselben Resultate führt auch die vorliegende Annahme über die Wirkungsweise der Atomkräfte. Die Claussche Strukturformel stellt wie die ebene Ammoniakformel einen labilen Gleichgewichtszustand dar. Bei der geringsten Erschütterung eines Wasserstoffatoms muss dieses aus der Ebene hervortreten und die übrigen Wasserstoffatome nach derselben Seite heranziehen.

Berechnen wir die Atomenergie für die vom chemischen Standpunkte aus unhaltbare Gruppierung nach W. Körner, so erhalten wir:

$$\lambda = 0{\cdot}0795 \quad \text{und:} \quad C_p = 7{\cdot}862\,,$$

während aus den Beobachtungen sich folgende Mittelwerte ergeben:

$$\lambda = 0{\cdot}553 \quad \text{und:} \quad C_p = 24{\cdot}908.$$

Demnach ist die Körnersche Formel auch nach der vorliegenden Theorie unhaltbar.

Nach der Lohschmidt-Marschschen Gruppierung, welche sich mit der vorliegenden Theorie deckt, erhalten wir dagegen:

$$\lambda = 0{\cdot}507 \quad \text{und:} \quad C_p = 23{\cdot}250\,.$$

Wir sehen hieraus, dass die Theorie der Atomenergie geeignet ist, neue Gesichtspunkte für die Lage der Atome im Raume zu geben.

Zusammenfassung.

Die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte lassen sich auf das einfache Anziehungsgesetz $\frac{a}{x^n}$ zurückführen, wenn die Atome aus einem Kerne von grosser und einer elastischen Hülle von geringer Dichte bestehend betrachtet werden. Zwischen dem Kerne und der eigenen Hülle, sowie zwischen den Kernen verschiedener Atome sollen anziehende und zwischen den Hüllen dagegen abstossende Kräfte wirken. Die zwischen dem Kerne und der eigenen Hülle wirkende Kraft wird dann gleich Null sein, wenn der Kern sich im Mittelpunkte der Hülle befindet, und mit zunehmender Entfernung von demselben wachsen. Da diese Kraft gleich der anziehenden Kraft zwischen den Kernen und der abstossenden Kraft zwischen den Hüllen sein muss, so ergibt sich dadurch eine exzentrische Lage des Kernes. Diese bedingt ohne weiteres eine geringste Entfernung zwischen den Kernen zweier Atome und daher eine Richtung der grössten Kraftwirkung, die sogenannte Valenzrichtung. Befindet sich innerhalb der Hülle

statt des einen mehrere Kerne, so ergeben sich ebensoviele Valenzrichtungen.

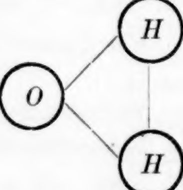
Die **Affinität** ist somit nicht als eine besondere Kraft der Atome, sondern als eine in einer gewissen Richtung besonders stark auftretende Wirkung der gleichmässig im Raume ausstrahlenden Anziehungskräfte des exzentrisch liegenden Kernes zu betrachten.

Es müssen daher zwischen sämtlichen Atomen eines Moleküls Kräfte wirken, welche jene in einer ganz bestimmten Lage zusammenhalten.

Demnach ist z. B. das Wassermolekül nicht nach der Formel:

$$H - O - H,$$

nach welcher beide Valenzen des Sauerstoffatoms sich gegen je eine Valenz der Wasserstoffatome gesättigt haben, sondern nach der stabilen Formel:



aufzufassen.

Bei dem Zusammenstosse der Moleküle werden die Atome in Schwingungen um ihre Mittellage versetzt. Da eine dauernde Rotation des Moleküls wegen der in allen Richtungen auftretenden Stösse nicht stattfinden kann, so kommen für die Atomenergie nur die in der Verbindungslinie zwischen dem Schwerpunkte des Moleküls nach dem Mittelpunkte des Atoms fallenden Schwingungen in Betracht.

Bezeichnet φ den kleinsten Winkel, den die Stossrichtung mit obiger Richtung bildet, λ die Energie eines Atoms und K die gesamte Energie des Moleküls, so ergibt eine einfache Berechnung, dass:

$$\lambda = K \cos^2 \varphi$$

sein muss.

Für die Berechnung der Atomenergie ist daher nur der kleinste Winkel, unter welchem das betreffende Atom einen Stoss erhalten kann, massgebend.

Aus der spezifischen Wärme der zweiatomigen Gase kann man umgekehrt die Atomentfernung berechnen. Diese ergibt sich bei den nicht zur Dissociation neigenden Elementen gleich dem $2^1/_2$fachen Halbmesser der Atome.

Unter Zugrundelegung dieser Entfernung und der relativen Grösse und Gewichte der Atome lassen sich nun in einfacher Weise die Lage

der Atome und des Schwerpunkts des Moleküls chemischer Verbindungen und hiernach der kleinste Stosswinkel der verschiedenen Atome berechnen. Beispielsweise ergeben sich für Methan und einige seiner Derivate folgende Werte der spezifischen Molekularwärme:

	Methan CH_4	Kohlenstofftetrachlorid CCl_4	Chloroform $CHCl_3$
Beobachtet	8·796	14·360	16·321
Berechnet	9·080	17·930	16·475

Tabelle.

Nr.	Gas	Temperatur	c_p	k	Beobachter	C_p	λ
		2-atomige Elemente und Verbindungen.					
1	Wasserstoff, H_2	— 28 bis 9	3·400		*R*	6·868	0·311
		21 „ 100	3·410		*W*	6·888	0·315
		0 „ 100		1·394	*D*	7·051	0·342
2	Stickstoff, N_2	0 „ 200	0·2438		*R*	6·846	0·307
				1·41	*C*	6·878	0·313
3	Sauerstoff, O_2	13 „ 207	0·2175		*R*	6·960	0·325
				1·41	*C*	6·878	0·313
		16 „ 20		1·4025	*Mr*	6·974	0·329
		5 „ 14		1·3977	*L* u. *P*	7·033	0·339
4	Chlor, Cl_2	13 „ 202	0·1241		*R*	8·799	0·633
		16 „ 343	0·1155		*S*	8·189	0·532
		20 „ 340		1·323	*S*	8·192	0·532
		0		1·336	*Mi*	7·954	0·492
5	Jod, J_2	206 „ 377	0·0336		*S*	8·524	0·587
		220 „ 375		1·294	*S*	8·803	0·634
		185·5		1·303	*St*	8·601	0·600
6	Brom, Br_2	83 bis 228	0·0555		*R*	8·876	0·646
		19 „ 388	0·0553		*S*	8·843	0·640
		20 „ 388		1·293	*S*	8·815	0·636
7	Chlorwasserstoff, HCl	13 „ 100	0·1940		*S*	7·071	0·345
		22 „ 214	0·1867		*R*	6·805	0·301
		19 „ 41		1·398	*Mr*	7·025	0·337
		20		1·389	*S*	7·141	0·357
		100		1·400	*S*	7·000	0·333
8	Bromwasserstoff, HBr	11 „ 100	0·0820		*S*	6·639	0·273
		10 „ 38		1·365	*Mr*	7·480	0·413
		20		1·422	*S*	6·728	0·288
		100		1·440	*S*	6·546	0·258
9	Jodwasserstoff, HJ	21 „ 100	0·0550		*S*	7·032	0·339
		20		1·397	*S*	7·038	0·340
		100		1·396	*S*	7·055	0·342
10	Stickoxyd, NO	13 „ 172	0·2317		*R*	7·041	0·341
				1·394	*Mn*	7·076	0·346
11	Chlorjod, ClJ	100 „ 203	0·0512		*S*	8·310	0·552
		100		1·315	*S*	8·348	0·558
		200		1·321	*S*	8·231	0·539

Nr.	Gas	Temperatur	c_p	k	Beobachter	C_p	λ
12	Kohlenoxyd, CO	23 bis 99	0·2425		*W*	6·790	0·298
		26 „ 198	0·2426		*W*	6·793	0·299
		0		1·403	*Wr*	6·963	0·327
		100		1·395	*Wr*	7·063	0·344
				1·41	*C*	6·878	0·313
				1·401	*L*	6·988	0·331
		3-atomige Verbindungen.					
13	Wasserdampf, H_2O	100 bis 125	0·3787		*G*	6·824	0·203
		128 „ 217	0·4805		*R*	8·659	0·406
		100	0·493		*Li*	8·884	0·432
		120	0·488		*Li*	8·794	0·422
		140	0·484		*Li*	8·742	0·416
		160	0·481		*Li*	8·668	0·408
		180	0·479		*Li*	8·632	0·404
		103		1·277	*DeL*	9·220	0·469
14	Kohlensäure, CO_2	28 „ 17	0·1843		*R*	8·109	0·345
		15 „ 100	0·2025		*R*	8·910	0·434
		11 „ 214	0·2169		*R*	9·544	0·505
		0	0·1952		*W*	8·589	0·399
		100	0·2169		*W*	9·544	0·505
		200	0·2387		*W*	10·503	0·611
		0		1·311	*Wr*	8·431	0·381
		100		1·282	*Wr*	9·092	0·455
		9 „ 34		1·265	*Mr*	9·547	0·505
		20 „ 25		1·292	*DeL*	8·849	0·428
15	Schwefelwasserstoff, H_2S	20 „ 206	0·2451		*R*	8·352	0·373
				1·340	*Ck*	7·882	0·320
		10 „ 40		1·276	*Mr*	9·246	0·472
16	Stickoxydul, N_2O	16 „ 207	0·2262		*R*	9·971	0·552
		26 „ 103	0·2126		*W*	9·371	0·486
		27 „ 206	0·2241		*W*	9·878	0·542
17	Schwefelkohlenstoff, CS_2	86 „ 190	0·1596		*R*	12·148	0·794
				1·239	*Ck*	10·368	0·597
		99·7		1·234	*St*	10·547	0·616
		21 bis 40		1·189	*Mr*	12·582	0·842
		3 „ 67		1·205	*Be*	11·756	0·751
18	Schwefeldioxyd, SO_2	16 „ 202	0·1544		*R*	9·891	0·543
				1·262	*C*	9·634	0·515
		16 „ 34		1·256	*Mr*	9·812	0·535
		4-atomige Elemente und Verbindungen.					
19	Phosphor, P_4	300		1·157	*DeL*	13·429	0·702
20	Ammoniak, NH_3	0	0·501		*W*	8·547	0·296
		100	0·532		*W*	9·076	0·340
		200	0·563		*W*	9·605	0·384
		21 bis 40		1·262	*Mr*	9·634	0·386
		0		1·317	*Wr*	8·309	0·276
		100		1·277	*Wr*	9·220	0·352
21	Phosphorchlorür, PCl_3	111 „ 246	0·1347		*R*	18·500	1·125
22	Arsenchlorür, $AsCl_3$	159 „ 268	0·1122		*R*	20·347	1·279
23	Acetylen, C_2H_2			1·26	*M* u. *F*	9·692	0·391

Nr.	Gas	Temperatur	c_p	k	Beobachter	C_p	λ
			5-atomige Verbindungen.				
24	Methan, CH_4	18 bis 208	0·5930		*R*	9·506	0·300
		11 „ 30		1·316	*Mr*	8·329	0·222
				1·313	*Ck*	8·390	0·226
				1·319	*Mn*	8·270	0·218
			0·5915		*La*	9·482	0·299
25	Methylchlorid, CH_3Cl			1·279	*Ck*	9·168	0·278
		19 „ 30		1·199	*Mr*	12·050	0·470
26	Methylenchlorid, CH_2Cl_2	16 „ 17		1·119	*Mr*	18·804	0·920
				1·219	*Ck*	11·133	0·409
27	Chloroform, $CHCl_3$	27 „ 118	0·1441		*W*	17·196	0·813
		28 „ 189	0·1489		*W*	17·767	0·851
		99·8		1·150	*St*	15·333	0·689
				1·154	*Ck*	14·987	0·666
28	Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$	90 bis 234	0·1322		*R*	22·500	1·167
29	Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4			1·130	*Ck*	17·383	0·826
30	Zinnchlorid, $SnCl_4$	149 „ 273	0·0939		*R*	24·490	1·299
31	Titanchlorid, $TiCl_4$	163 „ 271	0·1290		*R*	24·498	1·299
32	Methylbromid, CH_3Br			1·274 1·286	*Ck*	9·299	0·287
33	Methyljodid, CH_3J				*Ck*	9·000	0·267
			6-atomige Verbindungen.				
34	Äthylen, C_2H_4	10 bis 202	0·4040		*R*	11·324	0·351
		22 „ 38		1·243	*Mr*	10·230	0·291
		0		1·245	*Wr*	10·163	0·287
		100		1·187	*Wr*	12·700	0·428
				1·250	*L*	10·000	0·278
				1·264	*Ck*	9·576	0·254
35	Bromäthylen, C_2H_3Br			1·198	*Ck*	12·101	0·394
36	Methylalkohol, CH_4O	101 „ 223	0·4580		*R*	14·671	0·537
		99·7		1·256	*St*	9·812	0·267
			8-atomige Verbindungen.				
37	Äthylchlorid, C_2H_5Cl			1·187	*Ck*	12·695	0·321
38	Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$	111 bis 221	0·2293		*R*	22·684	0·737
		42		1·0854	*Mr*	25·809	0·867
				1·137	*Ck*	16·599	0·483
39	Äthylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$			1·134	*Ck*	16·925	0·497
40	Methylchloroform, $C_2H_3Cl_3$	44		1·037	*Mr*	56·054	2·127
			Noch höher zusammengesetzte Verbindungen.				
41	Alkohol, C_2H_6O	108 bis 220	0·4534		*R*	20·876	0·588
		53		1·133	*J*	17·038	0·446
		80		1·14	*Ne*	16·286	0·418
		99·8		1·134	*St*	16·925	0·442

Nr.	Gas	Temperatur	c_p	k	Beobachter	C_p	λ
42	Cyanäthyl, C_2H_5CN	114 bis 221	0·4262		*R*	23·475	0·684
43	Allylbromid, C_3H_5Br			1·145	*Ck*	15·800	0·400
44	Allylchlorid, C_3H_5Cl			1·137	*Ck*	16·599	0·429
45	Methyläther, C_2H_6O	5·7		1·1072	*Mr*	20·656	0·580
		30·3		1·1127	*Mr*	19·746	0·546
46	Aceton, C_3H_6O	26 bis 110	0·3468		*W*	20·133	0·504
		27 „ 179	0·3740		*W*	21·710	0·557
		129 „ 233	0·4125		*R*	23·945	0·631
47	Äthylformiat, $C_3H_6O_2$			1·124	*Ck*	18·129	0·398
48	Methylacetat, $C_3H_6O_2$			1·137	*Ck*	16·590	0·351
49	Isopropylbromid, C_3H_7Br			1·131	*Ck*	17·267	0·372
50	Isopropylchlorid, C_3H_7Cl			1·127	*Ck*	17·748	0·387
51	Benzol, C_6H_6	34 „ 115	0·2990		*W*	23·336	0·509
		35 „ 180	0·3325		*W*	25·952	0·582
		116 „ 218	0·3745		*R*	29·300	0·675
		99·7		1·105	*St*	21·048	0·446
52	Äther, $C_4H_{10}O$	25 bis 111	0·4280		*W*	31·706	0·593
		27 „ 189	0·4618		*W*	34·210	0·649
		69 „ 224	0·4797		*R*	35·537	0·679
		20		1·097	*J*	22·618	0·392
		35		1·093	*Ne*	23·505	0·411
		100		1·079	*C*	27·316	0·496
		3 „ 46		1·025	*Be*	82·000	1·711
		42 „ 45		1·0288	*Mr*	71·444	1·477
		12 „ 20		1·0244	*Lo*	83·556	1·746
		99·7		1·112	*St*	19·857	0·330
53	Schwefeläthyl, $C_4H_{10}S$	120 bis 223	0·4008		*R*	36·128	0·692
54	Xylol, C_8H_{10}	20		1·261	*P*	9·663	0·086
		100		1·153	*P*	15·072	0·187
55	Cymol, C_9H_{12}	20		1·221	*P*	11·050	0·096
		100		1·127	*P*	17·748	0·202
56	Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$	179 „ 249	0·5061		*R*	68·895	0·819

Abkürzung	Name	Nr.	Quellenangabe
Be	F. Beyme	17 u. 52.	Wied. Beibl. **9,** 503 (1885).
C	Cazin	2, 3, 12, 18 u. 52.	Ann. d. chim. **66,** 206 (1862).
Ck	J. W. Capstick	24, 25, 32, 33, 37, 49 u. 50.	Proc. Roy. Soc. **54,** 101 (1893).
		17, 26, 29, 34, 35, 38, 39, 43, 44, 47 u. 48.	Proc. Roy. Soc. **57,** 322 (1895).
DeL	G. de Lucchi	13, 14 u. 19.	Cimento **11,** 11 (1882).
Dg	Dulong	1.	Wüllner Lehrb. d. Phys. 1885, Bd. III, 523.

Abkürzung	Name	Nr.	Quellenangabe
G	J. Mac Farlane Gray	13.	Phil. Mag. **13**, 337 (1882).
J	W. Jaeger	41, 52.	Wied. Ann. **36**, 165 (1889).
L	A. Leduc	12 u. 34.	Compt. rend. **127**, 659 (1898).
La	S. Lussana	24.	Cimento **36**, 5, 70, 130 (1894).
Li	R. Linde	13.	Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 1905, **1746**.
Lo	James Webster Low	52.	Wied. Ann. **52**, 640 (1894).
L. u. *P.*	O. Lummer u. C. Pringsheim	3.	Wied. Ann. **64**, 1898, 555.
Mi	T. Martini	4.	Atti dell' Ist. Veneto **7**, 491 (1880—81).
Mn	Masson	10. u. 24.	Ann. chim. phys. **53**, 277 (1853).
Mr	P. A. Müller	3, 7, 8, 14, 15, 17, 18, 20, 24, 25, 26, 34, 38, 40, 45 u. 52.	Wied, Ann. **18**, 94 (1883).
M. u. *F.*	G. Maneuvrier u. J. Fournier	23.	Compt. rend. **124**, 183 (1897).
Ne	Neyreneuf	41 u. 52.	Ann. d. chim. **9**, 535 (1886).
P	S. Pagliani	54 u. 55.	Cimento **4**, 146 (1896).
R	Regnault	1, 2, 3, 4, 6, 7, 10. 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 24, 28, 30, 31, 34, 36, 38, 41, 42, 46, 51, 52, 53 u. 56.	Mém. de l'Acad. **26**, 1 (1862).
S	K. Strecker	4, 5 u. 6.	Wied. Ann. **13**, 20 (1881).
		5, 6, 7, 8, 9 u. 11.	Wied. Ann. **17**, 85 (1882).
St	E. H. Stevens	5, 27, 36, 41, 51 u. 52.	Ann. d. Phys. **7**, 285 (1902).
W	E. Wiedemann	1, 12 u. 16.	Pogg. Ann. **157**, 1 (1876).
		27, 46, 51 u. 52.	Wied. Ann. **2**, 195 (1877).
		14 u. 20.	Chwolson Lehrb. d. Phys. **III**, 237.
Wr	Wüllner	12, 14, 20. u. 34.	Wied. Ann. **4**, 321 (1878).

Einige Versuche über ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmung.

Von

Wilhelm Biltz.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie Clausthal.)

Vermischt man zwei einen Niederschlag erzeugende, äquivalente Lösungen bei einer Serie von Versuchen in immer steigender Verdünnung und betrachtet die erhaltenen Gemische im Ultramikroskope, so bemerkt man auch jenseits der Grenze makroskopischer Verschiedenheiten, wie die Anzahl der suspendierten Niederschlagsteilchen immer geringer wird, bis von einer bestimmten Verdünnung ab das Gemisch leer oder von den Komponenten nicht mehr verschieden erscheint. Dieser Grenzwert des Verschwindens eines ungelösten Überschusses entspricht der Löslichkeit des erzeugten Stoffes.

Auf optischem Wege sind bereits von den Herren Th. W. Richards und R. C. Wells[1]) kleine Löslichkeiten mit Hilfe des Nephelometers gemessen worden. Dieses Verfahren vergleicht die Stärke der durch Niederschläge verursachten Trübungen zweier Lösungen miteinander und hat in der anorganischen Präzisionsanalyse vielfach vorzügliche Dienste geleistet. Doch hängt, wie die genannten Forscher hervorheben, die Stärke der Trübungen ausser von der absoluten Masse des aufgeschwemmten Materials noch sehr von seiner Zerteilung, also unter anderm von der Art der Bereitung ab[2]). Es wurde nicht durch besondere Versuche geprüft, ob das Ultramikroskop dem unter Berücksichtigung dieses Umstandes gehandhabten Nephelometer an Leistungsfähigkeit überlegen ist. Indessen erscheint die ultramikroskopische Methode, da durch sie die Teilchen unmittelbar sichtbar gemacht werden, im Prinzipe unabhängiger und vielleicht umfassender.

Das benutzte Ultramikroskop war das uns bereits für frühere

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **8**, 253 (1895); Amer. Chem. Journ. **31**, 235 (1904); **35**, 99 (1906). — Journ. Phys. Chem. **10**, 79 (1906).

[2]) Nach Siedentopf (Physik. Zeitschr. 1905, 859) ist bei gleicher absoluter Masse trübender Substanz die Helligkeit des makroskopisch wahrnehmbaren Lichtkegels dem Volumen der Einzelteilchen proportional.

Arbeiten[1]) von der optischen Werkstätte C. Zeiss, Jena, freundlichst zur Verfügung gestellte, für Bogenlichtbeleuchtung eingerichtete Instrument.

Die nötigen Lösungen wurden aus reinster Handelsware bereitet. Zur Herstellung der Sulfidlösungen wurde durch Wattefilter gereinigter Schwefelwasserstoff, bzw. eine Natronlauge, benutzt, die nach dem Küsterschen[2]) Verfahren hergestellt war. Schliesst man Staub aus der Luft möglichst aus, und bedient man sich zum Verschlusse der Gefässe der schon früher empfohlenen, mit Stanniol umwickelten Korkstopfen — eingeschliffene Glasstopfen verunreinigen stets durch Glasstaub —, so gelingt es in den meisten Fällen, völlig teilchenleere Lösungen zu erhalten. Grössere Staubpartikel oder Schwefelteilchen werden bei einer Filtration durch eine Pukallsche Tonzelle zurückgehalten. Schwierigkeiten machten nur die Silbernitratlösungen, die bei Ausschluss direkten Tageslichtes aus sorgfältig ausgesuchten Kristallen bereitet werden mussten.

Ungeeignet für ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmungen sind Stoffe von grosser Kristallisationsgeschwindigkeit, wie Baryumsulfat. Man findet hier jenseits des kritischen Wertes sofort verhältnismässig grosse Kristalle und diesseits übersättigte, teilchenfreie Lösungen. Die Sulfide erschweren die Bestimmung dadurch, dass sie in grosser Verdünnung nahezu optisch leere, kolloidale Lösungen bilden[3]); Einzelteilchen können indessen durch Zusatz aussalzender, nicht gleichioniger Elektrolyte erzeugt werden, wodurch allerdings eine wenn auch wenig erhebliche Vergrösserung der Löslichkeit verursacht werden kann[4]).

Die ultramikroskopische Methode ist bis zu sehr geringen Löslichkeiten brauchbar; sie versagt dann, wenn die gelöste Masse so klein ist, dass ein Bruchteil derselben in ungelöstem Zustande nicht mehr zur Bildung einer grössern Anzahl von Submikronen ausreicht. Denn offenbar kann nur dann eine einigermassen scharfe Grenze erwartet werden, wenn ein gegenüber der gelösten Masse mässig grosser Überschuss an Substanz noch eine so grosse Menge von Submikronen liefern kann, dass man ihr Fehlen beim Überschreiten der Grenzverdünnung deutlich wahrnimmt. Diese Grenze würde, wenn man für die Masse

---

[1]) Nachrichten der Königl. Ges. der Wissensch. zu Göttingen, mathem.-physik. Klasse 1904, Heft 4; 1906, Heft 4.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 474 (1904).

[3]) Über solche optisch leere Hydrosole vgl. z. B. Nachrichten der Königl. Ges. der Wissensch. in Göttingen, mathem.-physik. Klasse 1906, Heft 2.

[4]) A. A. Noyes, Diese Zeitschr. **6**, 262 (1890).

eines Teilchens den von Herrn Zsigmondy[1]) für Gold ermittelten Wert von 7.10^{-14} mg einsetzt, unter einer Löslichkeit von $^1/_{10000000}$-normal liegen[2]).

In einigen Fällen, wie beim Zinksulfid und Nickelsulfid, blieben scharfe Grenzen für die Löslichkeit aus, ohne dass wir zur Erklärung einen experimentellen Anhalt haben.

Zur Ausführung der Versuche mischte man je 30 ccm der beiden Ausgangslösungen, indem man aus einer Pipette die eine in die andere schnell unter Umschwenken einfliessen liess. Die Reihenfolge ist hierbei gleichgültig. Die Mischungen wurden unmittelbar nach ihrer Herstellung makroskopisch, ferner bei sonst verdunkeltem Zimmer im seitlich einfallenden Lichtstrahl der Bogenlampe des Ultramikroskops und im Ultramikroskope selbst beobachtet. Die Lösungen hatten die Temperatur des Dunkelzimmers, d. h. ca. 16 bis 18°. Eine sorgfältige Temperierung hätte eine besondere Einrichtung am Ultramikroskop nötig gemacht und auch die zunächst erreichte Genauigkeit der Versuche selbst überschritten. Die Zuverlässigkeit der Messungen wurde durch Wechsel der Beobachter möglichst erhöht. Den beteiligten Herren: W. Gahl, W. Geibel, O. Weigel und Cl. Witte möchte ich für ihre Beihilfe meinen besten Dank auszusprechen. Als aussalzende Zuschläge bei den Sulfiden benutzten wir Alkalinitratlösung, die der auszufällenden Schwermetallsalzlösung im allgemeinen vor der Mischung mit der Alkalisulfid-, bzw. Schwefelwasserstofflösung zugefügt wurde. Der Befund einige Stunden nach erfolgter Mischung war niemals wesentlich von dem sofortigen verschieden. In längerer Zeit ballten sich die Submikronen zusammen, und die Lösungen wurden unbrauchbar. Die Arbeitsweise wird veranschaulicht durch den nachstehenden Auszug aus den Protokollen. Die Zahl der Teilchen bezieht sich entweder auf das ganze Gesichtsfeld, auf einen durch ein im Okular angebrachtes Netz von 18 Quadraten begrenzten Raum oder auf je ein Quadrat:

Löslichkeit von Silbersulfid.

Je 30 ccm $AgNO_3$; 10 ccm 2-norm. $NaNO_3$; 30 ccm Na_2S.

Nr.	Reziproke Äquivalentnormalität	Beobachtung
1.	23 000	Bis zu zwei Teilen pro □; makroskopisch: trüb.
2.	70 000	ca. ein Teil pro □; makroskopisch: klar.

[1]) Drud. Ann. **15**, 585 (1904).

[2]) Das der Beobachtung im Ultramikroskop unterworfene Flüssigkeitsvolumen betrug 0·00008 cmm. Hoitsema (Diese Zeitschr. **20**, 279. 1896) berechnet aus Beobachtungen von Stas und Mulder, dass die schwächste, noch mit blossem Auge

Nr.	Reziproke Äquivalentnormalität	Beobachtung
3.	190 000	ca. 15—20 Teile pro 18 □; schwacher Lichtkegel.
4.	230 000	ca. 6—8 Teile pro 18 □.
5.	460 000	ca. 4—6 Teile pro 18 □.
6.	700 000	nahezu völlig leer.
7.	930 000	Spur eines Lichtkegels; von den Komponenten nicht mehr verschieden.
8.	1 400 000	

Die Löslichkeitsgrenze liegt also bei Versuch 6; nach einem Kontrollversuch zwischen 5 und 6, näher an 6.

Die bisherigen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle vereinigt und mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen verglichen.

Molekulare Löslichkeiten.

	Ultramikroskopisch	Aus der Leitfähigkeit	
		Böttger[1])	*Weigel*
	$t = 16—18^{\circ}$	$t = 20^{\circ}$	$t = 18^{\circ}$
TlBr	$1{\cdot}3 . 10^{-3}$	$1{\cdot}64 . 10^{-3}$	—
AgCl	$1{\cdot}6 . 10^{-5}$ [2])	$1{\cdot}06 . 10^{-5}$	—
AgBr	$1{\cdot}4 . 10^{-6}$	$0{\cdot}45 . 10^{-6}$	—
MnS	$1{\cdot}1 . 10^{-4}$	—	$0{\cdot}72 . 10^{-4}$ [3])
CdS	$6{\cdot}6 . 10^{-6}$	—	$9{\cdot}0 . 10^{-6}$ [4])
PbS	$5{\cdot}5 . 10^{-6}$	—	$3{\cdot}6 . 10^{-6}$
CuS	$4{\cdot}1 . 10^{-6}$	—	$3{\cdot}51 . 10^{-6}$
As_2S_3	$2{\cdot}1 . 10^{-6}$	—	—
Ag_2S	$8{\cdot}0 . 10^{-7}$ [5])	—	$5{\cdot}5 . 10^{-7}$

Die elektrische Bestimmung der Sulfidlöslichkeiten hat Herr O. Weigel im hiesigen Laboratorium ausgeführt[6]). Nach den beiderseitigen Ergebnissen erhält man die gleiche Reihenfolge der Löslichkeiten und eine bei der Verschiedenheit der Messmethoden und der Grösse des Messbereichs leidlich befriedigende Übereinstimmung. Meistens sind,

wahrnehmbare Trübung von Chlorsilber durch einen Teil *AgCl* auf $3—5 . 10^6$ Teile Wasser verursacht wird. In unserm Gesichtsfeld des Ultramikroskops würde man noch zehn Teilchen Gold in einer $1 : 10^8$ verdünnten Goldlösung sehen können.

[1]) Habilitationsschrift Leipzig 1903; Diese Zeitschr. **46**, 521 (1904).

[2]) Mit Silbernitrat und Salzsäure der gleiche Wert, wie mit Silbernitrat und Kaliumchlorid.

In einer $^1/_{30\,000}$-norm. *KCl*- oder *HCl*-Lösung betrug die Löslichkeit $7{\cdot}0 . 10^{-6}$. Nach Nernst berechnet sich aus $1{\cdot}6 . 10^{-5}$, der Löslichkeit im Wasser, in guter Übereinstimmung $6{\cdot}5 . 10^{-6}$.

[3]) An ausgefälltem, fleischfarbenen Mangansulfid gemessen.

[4]) An künstlichem Greenockit gemessen.

[5]) Mit Schwefelwasserstoff der gleiche Wert, wie mit Natriumsulfidlösung.

[6]) Vergl. die folgende Abhandlung.

wie leicht erklärlich, die ultramikroskopischen Daten höher. Um sehr erhebliche Beträge weicht nur der Wert für Bromsilber von dem elektrisch gemessenen ab. Hier dürfte, von methodischen Fehlern abgesehen, demnach noch mit einer Löslichkeitsverschiedenheit, vielleicht verursacht durch die verschiedene Korngrösse der Bodenkörper, zu rechnen sein. Unzweifelhaft sind die ultramikroskopischen Werte infolge des Charakters dieser Annäherungsmethode, des eventuellen Einflusses von Übersättigungserscheinungen, der Möglichkeit von Fehlern durch Oxydation und Temperaturdifferenzen weniger genau, als die elektrisch gewonnenen Zahlen. Doch ist die optische Methode bisweilen die einzig anwendbare und kann unter Umständen eine nützliche Kontrolle jener bilden. Bei der Berechnung der Löslichkeitsdaten aus der Leitfähigkeit war es zunächst zweifelhaft gewesen, ob man die Annahme einer vollständigen Hydrolyse der gelösten Schwermetallsulfide zugrunde legen dürfe. Dieser Zweifel wird durch die optisch gefundenen Werte weitgehend beseitigt. Im Falle des Arsensulfids und einiger anderer Sulfide ist die Berechnung aus der Leitfähigkeit nicht möglich, weil die Beweglichkeiten der polyvalenten Kationen unbekannt sind. Man kann hier aus der ultramikroskopisch ermittelten Löslichkeit und dem Leitfähigkeitswert die Beweglichkeit des Arsenions ermitteln und aus dieser auf die nahe verwandter Ionen schliessen.

An den gemessenen Sulfiden bestätigt sich, wie in der nachstehenden Arbeit näher erörtert wird, aufs beste die Beziehung zwischen der Reihenfolge der Löslichkeiten und dem analytischen Trennungsgange, auf die schon früher Bodländer[1]) auf Grund der von ihm berechneten Löslichkeiten die Aufmerksamkeit gelenkt hat.

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 55 (1898).

Die Löslichkeit von Schwermetallsulfiden in reinem Wasser[1].

Von

Oskar Weigel.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Bergakademie Clausthal.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Bei der ausserordentlich kleinen Löslichkeit der Schwermetallsulfide war nur auf zwei Wegen eine erfolgreiche Bestimmung derselben zu erwarten: durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten Lösung oder der elektromotorischen Kraft der Schwermetallelektrode in einer Lösung. Die letztere Methode konnte im vorliegenden Falle nicht in Frage kommen, da Elektroden von genügender Reinheit und Grösse nicht in allen Fällen beschafft werden konnten.

Der Anwendung der erstgenannten Methode standen ebenfalls verschiedene Schwierigkeiten im Wege. Es handelte sich um die Fragen: In Form welcher Ionen geht das Sulfid in Lösung, welche Beweglichkeit kommt diesen Ionen zu, und wie weit ist das gelöste Sulfid hydrolytisch gespalten? Diese drei Fragen lösten sich im Verlaufe der Untersuchung überraschend einfach; denn es zeigte sich, dass richtige Löslichkeitswerte erhalten werden, wenn quantitative Hydrolyse des gelösten Sulfids angenommen wird, so dass als Ionen nur das Metallion und das Hydroxylion in Frage kommen. Der bei der Hydrolyse entstehende Schwefelwasserstoff besitzt, wie Messungen ergaben, eine so geringe Leitfähigkeit, dass diese gegenüber der des Hydroxyds vernachlässigt werden kann.

In einigen Fällen wurde eine genaue Bestimmung der Löslichkeit dadurch unmöglich gemacht, dass bislang die Beweglichkeiten mancher Metallionen nicht oder nur ungenau bekannt sind.

---

[1]) Die vorliegende Abhandlung ist ein Auszug meiner Arbeit: Über das Verhalten von Schwermetallsulfiden in wässeriger Lösung: Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Dez. 1906. Die Arbeit verfolgt das Ziel, diejenigen physikalischen Konstanten der sulfidischen Erze festzustellen, die zu einem klaren Einblick in die Bildung der Erzgänge und -lager nötig sind. Alle experimentellen Einzelheiten siehe in der Hauptarbeit

Arbeitsmethode.

Die Löslichkeit wurde in einem Sättigungsgefässe, das nach den Angaben von W. Böttger[1]) angefertigt war, bei $18^0 \pm 0{\cdot}03$ bestimmt. Die Messung der Leitfähigkeit wurde in der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Induktorium und Telephon vorgenommen.

Zur Untersuchung kamen sowohl kristallisierte, wie gefällte Sulfide; die kristallisierten waren teils natürliche Mineralien, teils waren sie künstlich dargestellt, und zwar mit Ausnahme des Pyrits und der Zinkblende, indem die gefällten Sulfide in reinem Stickstoff im elektrischen

Tabellarische Zusammenstellung der bei 18⁰ bestimmten Löslichkeiten.

Löslichkeitstabelle der kristallisierten Sulfide.

Substanz	Löslichkeit in Mol. im Liter	Rotationsdauer	Substanz	Löslichkeit in Mol. im Liter	Rotationsdauer
MnS, grün	54·5 . 10^{-6}	½ Stde.	Cu_2S, regulär	3·1 . 10^{-6}	48 Stdn.
Magnetkies, künstlich	53·6 „	4620 Stdn.	Bleiglanz von Freiberg	1·21 „	21 „
Pyrit v. Freiberg	48·89 „	24 „	Bleiglanz, künstlich	1·21 „	20 „
Pyrit, künstlich	40·84 „	16 „	Bleiglanz durch Umwandlung von gefälltem *PbS*	1.18 „	23 „
Wurtzit „	28·82 „	20 „	SnS_2. Musivgold	1·13 „	24 „
Millerit „	16·29 „	80 „	Ag_2S (Silberglanz?)	0·552 „	½ „
Greenockit[2]) „	8·99 „	40 „	*SnS*, kristallisiert	0·14 „	7 „
Zinkblende von Santander	6·65 „	5 „			
Zinkblende, künstlich	6·63 „	7 „			

Löslichkeitstabelle der gefällten Sulfide.

Substanz	Löslichkeit in Mol. im Liter	Rotationsdauer	Substanz	Löslichkeit in Mol. im Liter	Rotationsdauer
MnS	71·60 . 10^{-6}	1½ Stde.	*PbS*	3·6 . 10^{-6}	5 Stdn.
ZnS	70·60 „	12 „	*CuS*	3·51 „	24 „
FeS	70·1 „	4 „	As_2S_3 *	2·1 „	— „
CoS	41·62 „	10 „	Ag_2S	0·552 „	½ „
NiS	39·87 „	13 „	Bi_2S_3	0·35 „	11 „
CdS [2])	9·00 „	20 „	*HgS*	0·054 „	⅛ „
Sb_2S_3	5·2 „	11 „			

* Der Wert 2·1 . 10^{-6} für As_2S_3 ist durch Herrn W. Biltz ultramikroskopisch gemessen.

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 531 (1903).

[2]) Die in der Hauptabhandlung gegebenen Zahlen 8·84, bezw. 8·86 für kristallisiertes und gefälltes *CdS* sind mit Hilfe der unkorrigierten Wershovenschen Zahl 51 für die Beweglichkeit des *Cd*-Ions berechnet. Die hier mitgeteilten Werte verdienen den Vorzug.

Ofen auf etwa 1800° erhitzt wurden. Die kristallisierten Sulfide wurden sämtlich analysiert.

Zur Ausführung der Versuche wurde das nötigenfalls gepulverte Sulfid mehrere Tage mit Leitfähigkeitswasser gewaschen und dann in das Sättigungsgefäss gebracht, wo es noch einige Male mit Leitfähigkeitswasser abgespült wurde. Das Leitvermögen des reinen Wassers wurde vor der Ausführung des Versuchs im Sättigungsgefäss bestimmt; bisweilen wurde auch das eingefüllte Sulfid vorsichtig mit Wasser überschichtet, und so die Leitfähigkeit gemessen.

Dann begann bei konstanter Temperatur das Rotieren. Von Zeit zu Zeit angestellte Messungen der Leitfähigkeit gaben Aufschluss über das Fortschreiten der Sättigung, und der Versuch wurde erst dann abgebrochen, wenn längere Zeit keine Zunahme der Leitfähigkeit mehr festzustellen war.

Die meisten Messungen wurden durch Wiederholung kontrolliert. Von den nur innerhalb der Versuchsfehler schwankenden Messungen ist im folgenden eine, die einwandfreieste, mitgeteilt.

Als Ionenbeweglichkeiten wurden angenommen:

$$OH = 174,\ {}^1/_2 Pb = {}^1/_2 Sn = 61{\cdot}5,\ {}^1/_2 Hg = {}^1/_2 Cd = 47{\cdot}4,\ Ag = 54{\cdot}5,$$
$${}^1/_2 Cu = 49,\ {}^1/_2 Zn = {}^1/_2 Fe = {}^1/_2 Ni = 47,\ {}^1/_2 Co = {}^1/_2 Mn = 45,$$
$${}^1/_3 As = {}^1/_3 Sb = {}^1/_3 Bi = 85$$ [1]).

Über Beziehungen zwischen der Löslichkeit und andern Eigenschaften der Sulfide.

Aus den vorstehenden Tabellen geht hervor, dass die gefundenen Löslichkeitswerte der Regel entsprechen, dass die labile Modifikation löslicher ist als die stabile. Das amorphe gefällte Zinksulfid übertrifft an Löslichkeit den Wurtzit, dieser wieder die stabile Zinkblende. Bemerkenswert ist, dass die Zinkblende und der Greenockit, die in der Natur so häufig als isomorphe Mischung auftreten, nahezu gleiche Löslichkeiten zeigen, während die Löslichkeiten der gefällten Sulfide des Zinks und Kadmiums sich wie 8 : 1 verhalten.

Das Kadmiumsulfid gibt denselben Löslichkeitswert, es mag als Greenockit oder als gefälltes Sulfid zur Untersuchung kommen. Demnach wird das Kadmiumsulfid entweder schon kristallin gefällt, oder es wandelt sich sehr schnell aus dem amorphen in den kristallinen Zustand um.

Derartige Umwandlungen wurden noch beobachtet beim Zink- und

---

[1]) Über die Begründung dieser Zahlen siehe die Hauptabhandlung.

Bleisulfid. Das gefällte Zinksulfid geht in Zinkblende, das Bleisulfid in Bleiglanz über.

Dieser Vorgang soll beim Bleisulfid durch nachstehende Beobachtungstabelle erläutert werden.

Rotationsdauer in Minuten	Widerstand in Ohm	Leitfähigkeit
0	69000	$1{\cdot}355 \, . \, 10^{-6}$
20	51300	
45	42470	
60	39285	
655	34790	
810	37700	
850	39285	
1165	46350	
1195	47130	
1280	48930	
1340	48940	
1385	48930	$1{\cdot}910 \, . \, 10^{-6}$

Umwandlung des amorphen Bleisulfids in Bleiglanz.

Die Tabelle (vgl. die Figur) zeigt, dass anfangs der Widerstand rasch bis zu einem Minimum sinkt, um dann nach einer Zeit annähernder Konstanz wieder zu steigen, bis er einen konstanten Endwert erreicht. Dieser Endwert entspricht einer Löslichkeit von $1{\cdot}18 \, . \, 10^{-6}$ Molen *PbS* im Liter, ist also fast genau der Löslichkeitswert des Blei-

glanzes. Nach der graphischen Interpolation liegt das Maximum der Leitfähigkeit bei etwa 33700 Ohm, was einer Konzentration von $3{\cdot}52 . 10^{-6}$ Molen im Liter entsprechen würde; der bei andern Versuchen erhaltene Löslichkeitswert für das amorphe Bleisulfid war $3{\cdot}60 . 10^{-6}$.

Von Bodländer[1]) ist eine Beziehung zwischen der Löslichkeit und der Bildungswärme von Elektrolyten entwickelt worden. Die von ihm aufgestellte Formel lautet:

$$E_s = E_A + E_K - 0{\cdot}058\,(0{\cdot}087)\log p\,,$$

in der E_s der Bildungswärme Q des Elektrolyten geteilt durch 230 gleichzusetzen ist, E_A die Haftintensität des Anions, E_K die des Kations und p die Löslichkeit des Elektrolyten darstellt. Sind Anion und Kation zweiwertig, so ist der Faktor des $\lg p = 0{\cdot}058$; ist die Wertigkeit des einen Ions $= 2$, die des andern $= 1$, so ist der Faktor $= 0{\cdot}087$ zu setzen.

Da die Haftintensität E_A für die Sulfide unbekannt ist, kann p nicht berechnet werden. Dagegen kann aus der Löslichkeit irgend eines Sulfids E_A abgeleitet, und mit Hilfe dieses E_A die Löslichkeit jedes andern Sulfids, dessen E_s und E_K bekannt ist, berechnet werden.

Die folgende Tabelle gibt die Werte E_A, die mit Hilfe der oben angegeben Löslichkeiten einiger gefällter Sulfide berechnet sind.

	p	E_s	E_K	E_A
$^1/_2\,MnS$	$143{\cdot}2 . 10^{-6}$	0·965	1·05	— 0·32
$^1/_2\,Tl_2S$	$0{\cdot}86 . 10^{-3}$ *	0·43	0·30	— 0·14
$^1/_2\,ZnS$	$141{\cdot}2 . 10^{-6}$	0·86	0·74	— 0·10
$^1/_2\,FeS$	140·2 „	0·52	0·33	— 0·03
$^1/_2\,NiS$	79·94 „	0·38	0·22	— 0·08
$^1/_2\,CdS$	18·0 „	0·7	0·38	+ 0·04
$^1/_2\,PbS$	7·2 „	0·4	0·17	— 0·07
$^1/_2\,Cu_2S$	6·2 „	0·4	— 0·34	+ 0·29
$^1/_2\,Ag_2S$	1·10 ,	0·07	— 0·78	+ 0·33
$^1/_2\,HgS$	0·107 „	0·1	— 0·79	+ 0·49

* Der Wert $0{\cdot}86 . 10^{-3}$ für das Tl_2S ist durch W. Böttger[2]) bestimmt.

Wie die Tabelle zeigt, erhält man bei verschiedenen Sulfiden sehr verschiedene Werte E_A, die sogar durch Null hindurchgehend ihr Vorzeichen wechseln.

Diese Abweichungen können nicht aus der Ungenauigkeit der Löslichkeitsbestimmungen herrühren, da bedeutende Schwankungen von p, das mit seinem Logarithmus in die Formel tritt, nur eine geringe Änderung des E_A-Wertes zur Folge haben. Angenommen, der Wert p

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 35 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **46**, 571 (1903).

des Silbersulfids sei $1 \cdot 50 . 10^{-6}$ statt $1 \cdot 10 . 10^{-6}$, dann erhält man für E_A den Wert $+ 0 \cdot 34$ statt $0 \cdot 33$. In den Zahlen E_A tritt ein deutlicher Gang hervor, der nur in der Mitte der Reihe durch Unregelmässigkeiten gestört wird. Versuche, näher in die Ursachen dieser Veränderlichkeit einzudringen, wurden nicht gemacht.

Infolge dieser voneinander abweichenden E_A-Werte führt auch die Berechnung der Löslichkeit eines Sulfids aus der eines andern zu keinem befriedigenden Ergebnisse, vor allem, wenn die Sulfide in der oben gegebenen Reihe weit voneinander entfernt stehen. Trotzdem seien hier einige Berechnungsversuche mitgeteilt, weil aus ihnen hervorgeht, wie fehlerhaft die Löslichkeitsbestimmungen sein müssten, falls ein konstantes E_A vorläge.

Als Ausgangspunkt der Berechnung wurde das Thallosulfid gewählt, weil seine Löslichkeit durch zwei unabhängige Bestimmungen sicher feststeht (vgl. Seite 299). Unter der Annahme, dass ein konstantes $E_A = -0 \cdot 14$ vorläge, wurden folgende Löslichkeiten nach der Bodländerschen Formel berechnet.

	p berechnet	p gefunden
$^1/_2 MnS$	$1 \cdot 68 . 10^{-1}$	$1 \cdot 43 . 10^{-4}$
$^1/_2 FeS$	$1 \cdot 1 \ . 10^{-6}$	$1 \cdot 40 . 10^{-4}$
$^1/_2 ZnS$	$3 \cdot 28 . 10^{-4}$	$1 \cdot 41 . 10^{-4}$
$^1/_2 CdS$	$1 \cdot 17 . 10^{-8}$	$1 \cdot 80 . 10^{-5}$
$^1/_2 PbS$	$4 \cdot 17 . 10^{-7}$	$7 \cdot 2 \ . 10^{-6}$
$^1/_2 Ag_2S$	$4 \cdot 18 . 10^{-12}$	$1 \cdot 10 . 10^{-6}$
$^1/_2 HgS$	$1 \cdot 74 . 10^{-18}$	$0 \cdot 11 . 10^{-6}$

Bodländer hat schon die Sulfide in einer Reihe nach ihrer Löslichkeit angeordnet, die der Differenz $E_K - E_s$ proportional ist. Er hat auch darauf hingewiesen, dass diese Reihe mit den Erfahrungen der Analyse in Übereinstimmung steht. Diese Tatsache soll hier an der Hand der nunmehr bestimmten Löslichkeiten nochmals erläutert werden, da erst durch die absoluten Werte die Unterschiede im Verhalten der einzelnen Sulfide klar hervortreten.

Die Sulfide vom Mangan bis zum Kobalt werden aus mineralsaurer Lösung infolge ihrer hohen Löslichkeit durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Unter ihnen ist das Mangansulfid das löslichste, denn schon durch Essigsäure wird es zersetzt. Dann folgen Eisensulfür und Zinksulfid, von denen das erstere das löslichere ist, da es aus neutraler Lösung nicht fällt, während beim Zink eine wenn auch nicht vollkommene Fällung eintritt. In der Tabelle steht das Zinksulfid vor dem Eisensulfür. Vermutlich ist der Löslichkeitswert des letztern etwas zu niedrig. Den Schluss machen Nickel und Kobalt, deren Sulfide aus

Lösungen mit wenig Wasserstoffionen durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden, einmal gefällt aber in Säuren unlöslich sind.

Es folgt die Reihe der aus mineralsaurer Lösung fallenden Sulfide. Hier steht das Kadmiumsulfid an erster Stelle, dessen Fällung schon durch mässig starke Säuren verhindert wird. Dann folgen die drei Sulfide des Bleis, Kupfers und Silbers, die so schwer löslich sind, dass sie aus nicht allzu komplexen Verbindungen ihrer Metalle durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden. Alle drei sind in heisser Salpetersäure löslich. Die geringste Löslichkeit zeigt das Quecksilbersulfid, das nur durch Königswasser oxydiert wird.

Unter den drei Sulfiden des Arsens, Antimons und Wismuts ist das Antimonsulfid am leichtesten löslich, da es von konzentrierter Salzsäure zerlegt wird, während das Arsensulfid in kalter konzentrierter Salzsäure praktisch unlöslich ist. Wismutsulfid wird nur von heisser konzentrierter Salzsäure angegriffen.

Prüfung der Berechnungsweise der Konzentration aus der Leitfähigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Löslichkeit der Sulfide aus der Leitfähigkeit mit Hilfe der Annahme berechnet, dass das gelöste Sulfid praktisch quantitativ hydrolysiert, das gebildete Hydroxyd quantitativ dissociiert, und die Leitfähigkeit des bei der Hydrolyse entstehenden Schwefelwasserstoffs gegenüber der Leitfähigkeit des Hydroxyds zu vernachlässigen ist. Ein solcher Verlauf des Lösungsprozesses ist bei den Sulfiden zu erwarten, deren Metalle stark basische Hydroxyde bilden, wie das Thallium und Silber. Bei so schwachen Basen, wie Manganhydroxyd, ist eine quantitative Dissociation selbst bei den ausserordentlich hohen Verdünnungen, um die es sich hier handelt, nicht sehr wahrscheinlich. Dass gerade der geschilderte Vorgang bei der Lösung stattfindet, wurde nicht nachgewiesen; dagegen geht aus folgenden Angaben hervor, dass die Berechnungsmethode zu richtigen Resultaten führt.

1. Von W. Böttger[1]) wurde die Löslichkeit des Thallosulfids bei 19·96° auf chemischem Wege zu $0{\cdot}43.10^{-3}$ Molen im Liter bestimmt. Aus der von ihm gemessenen Leitfähigkeit $\varkappa = 216.10^{-6}$ folgt nach meiner Berechnungsweise eine Löslichkeit von $0{\cdot}433.10^{-3}$ Molen im Liter bei 19·96°. Die Übereinstimmung ist also vollkommen.

Durch Herrn W. Biltz sind die Löslichkeiten einer Reihe von

[1]) Diese Zeitschr. **46**, 571 (1903).

Sulfiden auf ultramikroskopischem Wege gemessen worden. Eine Nebeneinanderstellung der so erhaltenen Werte mit den meinigen zeigt im wesentlichen genügende Übereinstimmung; eine vollkommenere ist infolge experimenteller Verhältnisse nicht zu erwarten (siehe die Tabelle der vorangehenden Arbeit).

2. Die von mir benutzte Berechnungsweise setzt noch die Kenntnis der Leitfähigkeit des Schwefelwasserstoffs voraus, so dass Bestimmungen dieser Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen unerlässlich waren. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle vereinigt.

H_2S Konzentration in Mol. in Liter	$\varkappa \cdot 10^{-6}$	H_2S Konzentration in Mol. im Liter	$\varkappa \cdot 10^{-6}$
0·00026	0·74	0·0067	9·00
0·00047	1·39	0·0142	14·43
0·00085	1·78	0·0150	13·40
0·00117	3·00	0·0170	14·64
0·00142	3·20	0·0175	14·80
0·0025	4·75	0·020	19·30
0·0046	6·85	0·033	22·90

Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von äquimolekularen Lösungen des Hydroxyds und des Schwefelwasserstoffs, wie sie bei der Hydrolyse eines Sulfids vom Typus *MS* entstehen, soll an dem Beispiel des Zinksulfids für die Konzentrationen 0·00025 und 0·0025 Mole im Liter gezeigt werden.

Die Leitfähigkeit des Zinkhydroxyds ist aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet, die den Tabellen von Kohlrausch und Holborn entnommen sind.

Konzentration in Mol. im Liter	Leitfähigkeit Zinkhydroxyd	Schwefelwasserstoff
0·00025	0·00011	0·000 0007
0·0025	0·0010	0·000 0048

Die Leitfähigkeit des Schwefelwasserstoffs beträgt im ersten Falle 0·6%, im zweiten 0·5% der Leitfähigkeit des Zinkhydroxyds. Da die ganze Berechnungsweise der Konzentration aus der Leitfähigkeit eine solche Genauigkeit nicht beanspruchen kann, ist auf Anbringung einer Korrektion mit Hilfe der Leitfähigkeitstabelle für den Schwefelwasserstoff verzichtet worden.

Herrn Professor Dr. W. Biltz spreche ich für die reichliche Bewilligung von Institutsmitteln zur Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

Die elektromotorische Kraft von Eisen unter verschiedenen Bedingungen und der Einfluss von okkludiertem Wasserstoff[1]).

Von

Theodore William Richards und **Gustavus Edward Behr jr.**[2]).

Beiträge aus dem chemischen Laboratorium des Harvard-College.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Die ursprüngliche Absicht, in der diese Untersuchung begonnen wurde, war, versuchsmässiges Material für die Bedeutung von Veränderungen des Atomvolumens zu gewinnen, und es sollte zu diesem Zwecke festgestellt werden, ob Veränderungen der Dichte und anderer Eigenschaften von festen Stoffen Veränderungen der freien Energie in nachweisbarem Masse im Gefolge haben, oder nicht. Im Verlauf der Arbeit wurde es aber klar, dass diese Frage sich nicht ohne weitgehendes Studium der Eigenschaften von okkludiertem Wasserstoff ausreichend behandeln liess, weil trotz des grossen Umfanges der über diesen Gegenstand vorhandenen Literatur gewisse wichtige Fragen bislang so gut wie unbeachtet geblieben zu sein schienen. Zeitmangel hat bis jetzt die vollständige Durchführung des Planes verhindert; doch sind die vorliegenden Ergebnisse, wenn sie gleich nur einen Teil des Planes bedeuten, doch in sich ausreichend geschlossen, dass sie die getrennte Veröffentlichung lohnen. Die Weiterführung ist für die nächste Zeit in Aussicht genommen.

Die Methodik bestand in der Messung der elektromotorischen Kraft von Eisen, das einer grossen Mannigfaltigkeit wechselnder Bedingungen unterworfen gewesen war, unter Eintauchen desselben in die Lösung eines seiner Salze, um durch Vergleich der so gefundenen verschiedenen Werte der elektromotorischen Kraft auf den Zustand des Metalls und des in ihm eingeschlossenen Gases Schlüsse ziehen zu können.

---

[1]) Diese Arbeit erscheint soeben als Veröffentlichung Nr. 61 der Carnegie-Institution zu Washington.

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Bequemlichkeit ist die vorliegende Arbeit in zwei Abschnitte eingeteilt:

1. Die elektromotorische Kraft von reinem Eisen unter wechselnden Bedingungen.

2. Die elektromotorische Kraft von Eisen mit okkludiertem Wasserstoff.

1. Abschnitt.

Die elektromotorische Kraft von reinem Eisen unter verschiedenen Bedingungen.

Es war zu mutmassen, dass die Messung der elektromotorischen Kraft von Eisen, das starker mechanischer Beanspruchung unterworfen gewesen war, die zweckmässigste Methodik sei, festzustellen, ob eine solche Beanspruchung eine dauernde Veränderung des innern Gleichgewichts des Metalls, eine „dauernde Nachwirkung", wie man manchmal sagt, oder einen aussergewöhnlichen Zustand von metastabilem Gleichgewicht bedingt.

Ein fester Körper lässt sich den mannigfachsten Beanspruchungen unterwerfen. Zunächst erschien es wünschenswert, den direkten Druck zu untersuchen, um festzustellen, ob dieser dadurch, dass er das innere Gefüge inniger macht, die Lösungstension, wie sie sich durch die elektromotorische Kraft bestimmt, erniedrigt, oder ob im Gegensatze hierzu der Stoff nach Wegnahme des Druckes sofort zu wesentlich demselben Zustande zurückkehrt, in dem er sich vor Anwendung des Druckes befunden hatte. Nur Versuche konnten zwischen diesen beiden Möglichkeiten die Entscheidung fällen.

Ferner war es wünschenswert, die möglicherweise entgegengesetzte Wirkung des umgekehrten, negativen Druckes, eine Auflösungstendenz zu untersuchen, wofür bis zur Zerreissgrenze gestreckte Drähte benutzt wurden. Auch dieser Einfluss wurde zum Gegenstand von weiter unten angeführten Versuchen.

Während der Versuche stellte es sich heraus, dass die Temperatur, bei der das Eisen aus seinem Oxyd reduziert worden war, einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Lösungstension ausübt, weswegen diese Angelegenheit auch ihrerseits in einer Versuchsreihe behandelt wurde.

Darstellung des Versuchsmaterials.

Bei jeder Untersuchung an Eisen ist es von vorzüglicher Wichtigkeit, dass das Versuchsmaterial rein ist, d. h. frei von Kohlenstoff, Sili-

cium, Schwefel, Phosphor, Mangan und — wie die folgende Arbeit lehren wird — auch von Wasserstoff ist.

Die Hauptmenge des bei dieser Untersuchung benutzten Eisens wurde nach einer Methode dargestellt, die sich bei einer ungemein ausführlichen Untersuchung über das Atomgewicht des Eisens als zuverlässig erwiesen hatte[1]). Allerdings wurden nicht sämtliche der daselbst beschriebenen Operationen angewandt, doch wurden die wesentlichsten beibehalten, so dass ein sehr reines Präparat des Metalles erhalten wurde.

Als Ausgangsmaterial diente Klaviersaitendraht von guter Qualität; dieser wurde sorgfältig abgeschmirgelt, abgewischt und in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Ursprünglich wurde konzentrierte Säure verwendet, doch oxydiert diese das Silicium zu Kieselsäure, und das Abfiltrieren des Siliciums selber oder des Ferrosiliciums, $SiFe_2$[2]), das von der verdünnten Säure nicht angegriffen wird, erschien zuverlässiger und war auch bequemer. Die Gesamtmengen von Eisencarbid und Graphit werden entweder vollständig oxydiert oder gar nicht angegriffen, so dass sie durch Abfiltrieren zu entfernen sind. Die Anwendung verdünnter Säure vermindert auch die Wahrscheinlichkeit, dass Schwefel zu Sulfat oxydiert werden könnte.

Das so hergestellte Nitrat wurde nun konzentriert und drei oder viermal umkristallisiert. Umkristallisieren ist hier eine ganz besonders gut geeignete Reinigungsmethodik, da das Ferrinitrat eine ungewöhnliche Kristallgestalt hat, so dass man die meisten Verunreinigungen schon mechanisch entfernen kann[3]). Das umkristallisierte Salz wurde dann in einer Platinschale in einem elektrischen Ofen auf mässige Temperatur erhitzt. Die Salpetersäure wurde zum Teil abgetrieben und das gebildete dunkelrote, basische Nitrat dann in einem Hempelschen Stahlmörser gepulvert[4]) und schliesslich zum Abtreiben aller Stickoxyde zur vollen Rotglut erhitzt. Es ist wesentlich, dass diese Manipulation in den beschriebenen Stufen vorgenommen wird, weil man nur so ein feines, schwammiges Pulver erhält, das man leicht vollständig reduzieren kann. Wenn man es durch schnelles Erhitzen auf hohe Temperaturen denitriert, so ist das entstehende Oxyd ausserordentlich hart,

---

[1]) Richards und Baxter, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 245 (1900); Proc. Amer. Acad. **35**, 253 (1900).

[2]) Lebeau, Bull. Soc. Chim. Paris (3) **27**, 39—42 (1902); Ann. Chim. Phys. (7) **26**, 5—31 (1902).

[3]) Th. W. Richards, Diese Zeitschr. **46**, 189 (1903).

[4]) W. Hempel, Zeitschr. f. angew. Chemie **14**, 843 (1901).

und das Pulver besteht dann aus sehr kompakten Teilchen, bei denen die Reduktion des Inneren mehr oder weniger unsicher, zum mindesten aber sehr zeitraubend ist.

Das so gewonnene Oxyd wurde in einem Strome von elektrolytischem Wasserstoff[1]) im unglasierten[2]) Porzellanschiffchen reduziert, das sich bei Reduktion bei niedern Temperaturen in einem Hartglasverbrennungsrohr oder bei Reduktion bei hohen Temperaturen in einem glasierten Porzellanrohr[3]) in einem Gasofen befand.

Das durch solche Reduktionen erhaltene Eisen besass graue Farbe und eine poröse Struktur. Ein Stück davon liess sich meist mit Leichtigkeit zwischen den Fingern zerbrechen und zu Pulver zerreiben. Diese Beschaffenheit rührte naturgemäss von der Darstellungsweise her, indem das Oxyd nur lose in die Schiffchen gepresst, und die Temperatur nur so weit gesteigert wurde, dass eine geringe Kohäsion auftrat, ohne dass die Masse in Fluss kam.

Der Zusammenhang der Teilchen veränderte sich erheblich mit der Temperatur, bei der die Reduktion ausgeführt wurde, so dass ein bei 600° reduziertes Produkt überhaupt keinen Zusammenhalt aufwies, während eine einige Zeit auf über 1100° erhitzte Probe sich nur mehr mit Schwierigkeit zerbrechen liess. Auch die Farbe wechselte je nach dem Grade des feinern Zusammenhanges von einem fast ausgesprochenen Schwarz bis zu einem reinen, silberartigen Grau.

Gewöhnlich wurde die Reduktion derartig ausgeführt, dass man die Substanz in einem geschwinden Wasserstoffstrom drei bis vier Stunden lang mit einem Bunsenbrenner und dann noch etwa eine halbe Stunde lang auf die höchste Temperatur der Gebläseflamme erhitzte. Solchermassen dargestelltes Eisen zeigte nicht die Spur schwarzen Oxyduls, selbst dann nicht, wenn es in einem Mörser fein gepulvert wurde. Nach dem Erhitzen verblieb das Eisen bis zum Erkalten in einem dauernden Strome trockenen Wasserstoffs und wurde dann zum Aufbewahren in einen wirksamen Exsikkator mit fein verteiltem, geschmolzenem kaustischen Kali gebracht. Mit dem Auge war an so aufbewahrtem

[1]) Die hierzu benutzten Entwickler bestanden aus Zinkamalgam- verdünnte Salzsäure-Platinzellen und waren entsprechend den zweckmässigen, von Cooke und Richards (Proc. Amer. Acad. **23**, 168, 1887) benutzten Konstruktionen gebaut. Der entwickelte Wasserstoff wurde zweimal mit konzentrierter Lauge gewaschen und durch zwei Kalitürme getrocknet.

[2]) Unglasiert, weil bei der hohen Temperatur die Glasur leicht mit dem Eisen zusammenschmilzt.

[3]) Bei Benutzung des Porzellanrohrs wurden wassergekühlte Stopfen nach Hempel benutzt.

Eisen auch nicht die Spur von Oxydation zu entdecken, doch bewiesen, — wie später noch gezeigt werden wird — die Messungen der elektromotorischen Kraft ganz klar, dass sich eine ausserordentlich dünne Schicht von Oxyd oder adsorbiertem Sauerstoff gebildet hatte, und aus diesem Grunde wurden für die genauern Versuche kleine Schiffchen voll erbsengrosser Stückchen zum zweiten Male reduziert und bis unmittelbar vor der Verwendung in Wasserstoff eingeschmolzen aufbewahrt, um so jede Möglichkeit der Oxydation auszuschliessen. Die Versuche, in denen dies besonders aufbewahrte Eisen zur Verwendung kam, sind weiter unten besonders bezeichnet. Das Zuschmelzen selbst wurde folgendermassen ausgeführt: Ein Hartglasrohr wurde an mehrern Stellen ausgezogen, wobei zwischen je zwei verengte Stellen ein Schiffchen mit porösem Eisen zu liegen kam. Drei oder vier solcher in Reihe geschalteter Schiffchen kamen in denselben Ofen. Nach der Reduktion wurden sie einzeln durch Ausziehen der verengten Stellen abgeschmolzen.

Alles dieses Eisen enthielt ohne Zweifel geringere oder grössere Mengen Wasserstoff. Wenn auch, wie Baxter[1]) gezeigt hat, das Gewicht des Wasserstoffs in Eisen, das auf hohe Temperatur erhitzt gewesen war, unerheblich ist, so sind doch — wie später sich noch zeigen wird — andere Eigenschaften des eingeschlossenen Gases wesentlich. Die Hauptmenge des Wasserstoffs lässt sich durch langes Erhitzen im Vakuum austreiben oder durch langes Stehenlassen in trockener Luft entfernen; zur Entfernung der letzten Spuren aber muss man schon zum Schmelzen im Vakuum greifen.

Messmethodik.

Die Lösungstension des Eisens wurde in Gestalt seiner elektromotorischen Kraft in einer normalen Lösung von Ferrosalz — im vorliegenden Falle Ferrosulfat — bestimmt.

Das Sulfation ist hierzu erwünscht, weil es in bezug auf Passivitätserscheinungen sich durchaus neutral verhält und weder eine passivierende, noch eine aktivierende Wirkung ausübt[2]). Die Spannungsdifferenz der Zelle:

$$Fe,\ FeSO_4,\ {}^1/_{10}\text{-norm. } KCl,\ HgCl,\ Hg$$

wurde nach der wohlbekannten Poggendorffschen Kompensationsmethodik bestimmt[3]).

[1]) Amer. Chem. Journ. **22**, 363 (1899).

[2]) Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 843 (1904).

[3]) Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen S. 367.

Als Nullinstrument diente ein Galvanometer nach d'Arsonval, das bei dem benutzten Widerstande auf $^1/_{1000}$ Volt empfindlich war. Als Vergleichsnormale wurde eine Zelle nach Helmholtz verwendet. Deren genauer Wert betrug 0·993 internationale Volt, wie er sich durch Vergleich mit sorgfältig hergestellten Kadmiumnormalelementen bestimmte. Diese letztern zeigten unter sich genügende Übereinstimmung, ihr Wert wurde zu 1·0185 Volt bei 21·50° angenommen. Sie zeigten auch gute Übereinstimmung mit den Normalen des Jeffersonschen physikalischen Laboratoriums.

Als Normalelektrode erschien die zuerst von Ostwald[1]) vorgeschlagene Quecksilber—Kalomel—Chlorkalium—Elektrode aus denselben Gründen als zweckmässigste, die er so zwingend in seiner Diskussion mit Wilsmore erbracht hat[2]). Bei der vorliegenden Untersuchung wurde an Stelle der normalen Lösung von Kaliumchlorid meist Zehntelnormallösung verwendet. Wegen der Unsicherheit des absoluten Wertes dieser Zehntelnormalelektrode sind alle Werte der elektromotorischen Kraft für die ganze Zelle:

$$Fe,\ FeSO_4,\ KCl,\ HgCl,\ Hg$$

und nicht für die einfache Potentialdiferenz Fe, $FeSO_4$ gegeben. Wenn man für den Wert der Normalelektrode den Wert 0·56 Volt annimmt, so kann man für die Zehntelnormalelektrode den Wert 0·612 verwenden, wie kürzlich von Sauer[3]) festgestellt, und von uns nachgemessen wurde. Wenn man diesen Betrag von dem gegebenen Werte abzieht, so erhält man Werte, die mit den allgemein angenommenen Werten für die einfachen Potentialdifferenzen vergleichbar sind.

Die Zehntelnormalelektrode wurde besonders vorgerichtet, um jede Verunreinigung mit Eisen auszuschliessen. Das zu dem mit Ferrosulfat gefüllten Zwischengefäss führende Heberrohr des Elektrodengefässes war an seiner höchstgelegenen Stelle mit einem Hebereinlass aus einem grossen Vorratsgefäss zehntelnormaler Kaliumchloridlösung versehen, das sich in grösserer Höhe befand. Die Tatsache, dass man das Verbindungsrohr der Zehntelnormalelektrode mit frischer Lösung auswaschen konnte, schloss jede Möglichkeit für das Zurückdiffundieren von normalem Ferrosulfat oder eines sonstigen benutzten Elektrolyten, und die dadurch bedingten Fehler aus. Infolge dieser Einrichtung war eine und dieselbe Elektrode ein ganzes Semester lang brauchbar und

---

[1]) Lehrbuch **2**, 945 (1893).

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 333 (1900); **36**, 91 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **47**, 184 (1904). Das soll bedeuten, dass die $^1/_{10}$-norm. Elektrode 0·612 Volt beträgt, wenn man die $^1/_1$-norm. Elektrode zu 0·560 Volt annimmt.

gab selbst nach Verlauf dieser Zeit noch keine Reaktion auf Eisen. Auf diese Weise ist die durch den möglichen Fehler entstehende Ungewissheit beseitigt, ebenso wie zugleich auch der Übelstand des fortwährenden Erneuerns der Elektrode.

Die beschriebene Anordnung befindet sich in Fig. 1 auf der linken Seite.

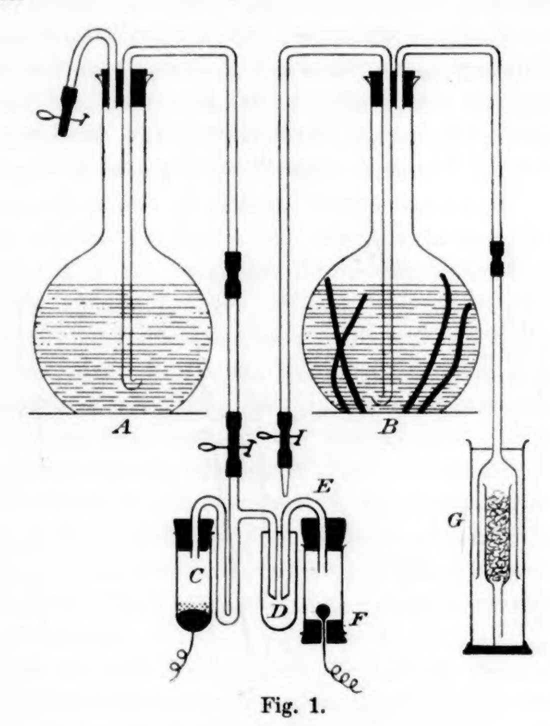


Fig. 1.

Zelle und Zubehör.

A Vorratsgefäss für zehntelnormales Kaliumchlorid.
B Vorratsgefäss für normales Ferrosulfat, mit reinen Eisendrähten.
C Kalomelelektrode (zehntelnormal).
D Mit Ferrosulfat gefülltes Zwischengefäss.
E Umgekehrtes U-Rohr.
F Eisenelektrode (in Fig. 2 vergrössert abgebildet).
G Automatischer Wasserstoffentwickler, der das Vorratsgefäss *B* vor dem Eindringen von Luft schützt.

Die ja übliche Anordnung von Eisen und Zelle geschah nach Fig. 1 und ist in grösserm Massstabe in Fig. 2 abgebildet. Das Probestückchen, etwa halberbsengross, war mit einer Platindrahtschlinge gefasst, deren eines Ende durch ein feines Loch des Korkstopfens hin-

durchführte. Die Schlinge wurde dann festgezogen, wodurch das Probestückchen gegen den Kork angedrückt wurde, und der Draht durch Aufwickeln auf den Schaft eines auf der andern Seite des Korkes eingedrückten kleinen eisernen Nagels festgemacht. Der Kork passte in die eine Öffnung eines Glasrohres und wurde in dieses sorgfältig mit geschmolzenem Paraffin eingedichtet. Das Rohr wurde dann mittels eines Hebers aus dem Vorratsgefäss mit Ferrosulfatlösung gefüllt und in die obere Öffnung ein umgekehrtes U-Rohr nebst Stopfen eingebracht, um Verbindung mit einem offenen, mit Ferrosulfat gefüllten Probierrohr herzustellen, mit dem es durch Gummiband der Länge nach zusammengehalten wurde. Auf diese Weise war das Eisen auf längere

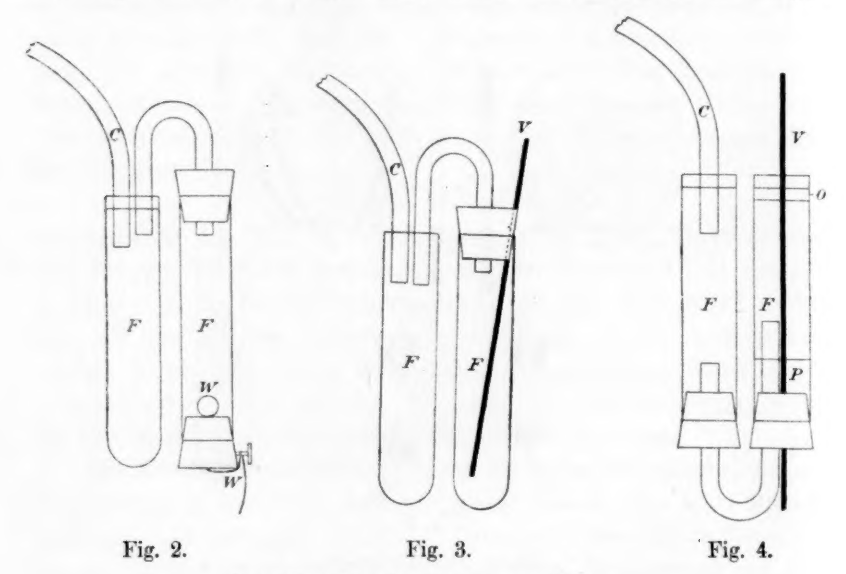


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Behälter für die Eisenelektroden.

C Verbindungsrohr der Zehntelnormalelektrode.
F Mit normaler Ferrosulfatlösung gefüllt.
O Schutzschicht von Paraffinöl.
P Hartparaffin.
V Eisendraht.
W Platindraht und Schlinge zum Halten von porösem Eisen.

Zeit vor Oxydation bewahrt und doch jederzeit zur Messung bereit. Die ganze Anordnung ist aus Fig. 2 zu entnehmen. Wenn nun das Rohrende der Zehntelnormalelektrode (*C* in Fig. 2) in das mit Ferrosulfat gefüllte Probierrohr eingetaucht wurde, so war die Zelle fertig und versuchsbereit. Es liessen sich rings an den Seiten des Thermo-

staten eine grosse Anzahl von „Eisenelektroden“ unterbringen, die alle durch einen Draht verbunden waren. Wechsel der Verbindung von einer Zelle zu einer andern wurden einfach dadurch bewirkt, dass man das eiserne Stativ, an dem die Zehntelnormalelektrode befestigt war, hob und das Ende des Normalelektrodenrohres in das nächste Probierrohr eintauchen liess. Auf diese Weise liess sich eine sehr grosse Anzahl von Messungen mit einem Minimum von Zeitverschwendung und Mühe ausführen, was für eine Untersuchung, die wie unsere Tausende von Messungen erforderlich macht, sehr wesentlich ist. Der elektrisch regulierte und geheizte Thermostat, in dem die Elektroden sich befanden, wurde auf 20° konstant erhalten.

Die normale Ferrosulfatlösung wurde hergestellt, indem etwas weniger, als die nötige Menge von reinen Kristallen in Wasser aufgelöst wurde, dann ein bekannter Zusatz von Schwefelsäure erfolgte, und zum Liter aufgefüllt wurde. Hierauf wurden sorgfältig gereinigte Stücke Klaviersaitendraht eingebracht. Die auf das Eisen einwirkende Säure reduzierte dann die Lösung vollständig, und die Menge der Säure war so bemessen worden, dass gerade diejenige Menge Eisen sich noch auflöste, die zum Normalwerden der Lösung noch fehlte. Zum Entfernen der letzten Spuren von Säure, einer wesentlichen Vorbedingung, musste man verschiedene Monate warten. Die Flasche wurde mit einem automatischen Wasserstoffentwickler verbunden, dessen Hahn dauernd geöffnet war, so dass bei der Entnahme von Flüssigkeit aus dem Heber Wasserstoff deren Platz einnahm. Auch diese Einzelheiten sind der Fig. 1 zu entnehmen.

Auf diese Art und Weise konnte die Lösung, wenn sie einmal bereitet war, beliebig lang unverändert, dauernd konstant und immer entnahmebereit aufbewahrt werden.

Der Einfluss vom Druck.

In diesem Abschnitt sei der Ausdruck „poröses Eisen“ der Kürze halber zur Bezeichnung von Eisen benutzt, das auf die Seite 303 und 304 beschriebene Art und Weise aus Oxyd reduziert wurde.

Die Ergebnisse einer Reihe vorläufiger Versuche mit diesem porösen Eisen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die ersten beiden dieser Versuche waren mit Stückchen angestellt worden, die lediglich der Luft ausgesetzt gewesen waren. Die andern vier hatten eine weitere Behandlung erfahren, indem sie in einen kleinen Eisenmörser — wie man sie zum Zerkleinern von Mineralien benutzt — gebracht und mit einem schweren Hammer geschlagen wor-

den waren. Unter dieser Behandlung wurde das bröckliche poröse Eisen kompakt und erhielt eine glänzende, metallische Oberfläche. Die ausgerissenen und pulverigen Kanten von Nummer 2 und 3 waren mit Schellack bedeckt, so dass nur die glatte Metallfläche der Lösung dargeboten wurde.

Tabelle 1.

Vorläufige Versuche.

Elektromotorische Kraft des Eisens gegen die Zehntelnormalelektrode.

Nach dem Eintauchen verstrichene Zeit	Probe 1. Poröses Eisen	Probe 2. Poröses Eisen	Probe 3. Gehämmertes Eisen	Probe 4. Gehämmertes Eisen	Probe 5. Gehämmertes Eisen	Probe 6. Gehämmertes Eisen
Minuten	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
1	—	—	—	0·704	0·655	0·655
2	—	—	0·674	—	—	0·685
4	0·754	0·755	—	—	—	—
20	0·780	0·774	0·724	0·720	0·674	0·722
55	—	—	0·737	0·728	0·674	0·736
240	0·801	0·799	—	—	—	—

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass das Schlagen bei jeder der gehämmerten Proben eine erhebliche Veränderung der elektromotorischen Kraft des Eisens bedingt hatte. Es wird jedoch später gezeigt werden, dass diese Veränderung nicht von der Kompression, sondern einem andern Einflusse dieser Behandlung herrührte.

Wie sich bald herausstellte, hing dieser Einfluss eng mit einer andern, an den obigen Zahlen erkennbaren Eigentümlichkeiten zusammen, dass nämlich die elektromotorische Kraft jedes Eisenstückchens nach dem Eintauchen bei einem niedrig gelegenen Punkte beginnt und dann steigt, um erst nach Verlauf einiger Zeit auf einem Maximum konstant zu werden. Um diese Erscheinung genauer untersuchen zu können, wurden sechs andere Stückchen in die Lösung gebracht und in kurzen Intervallen Ablesungen der elektromotorischen Kraft gemacht. Die numerischen Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tabelle 2.

Weil es deutlich war, dass die elektromotorische Kraft noch sehr lange Zeit hindurch anstieg, wurden vier dieser Stücke unmittelbar nach dem Eintauchen mit Paraffin abgedichtet, um weitere Oxydation zu verhindern. Dies geschah, um die elektromotorische Kraft des schliesslichen Gleichgewichts zu bestimmen. Nach drei Tagen wurden Nummer 9 und 10 geöffnet und gemessen; Nummer 11 und 12 nach fünf Tagen.

Tabelle 2.

Zunahme der elektromotorischen Kraft mit der Zeit.

Eisenelektrode gegen Zehntelnormalelektrode.

Nach dem Eintauchen verstrichene Zeit	Probe 7.	Probe 8.	Probe 9.	Probe 10.	Probe 11.	Probe 12.
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
0h 2m	0·590	0·690	—	—	—	—
0 2·75	0·645	0·745	—	—	—	—
0 6	0·685	0·764	—	—	—	—
0 13	0·714	0·774	—	—	—	—
0 50	0·749	0·785	—	—	—	—
73 0	—	—	0·789	0·793	—	—
78 0	—	—	0·791	0·794	—	—
119 0	—	—	—	—	0·782	0·784
120 0	—	—	—	—	0·784	0·786

Diese Versuche wurden später mit neuen Proben wiederholt, wobei ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Es sei bemerkt, dass nach mehrern Tagen ein blassgrüner Niederschlag von Ferrohydroxyd im Rohr entstand, der jedoch keinen erheblichen Einfluss auf das Potential zu haben schien, bis nach sieben oder acht Tagen sich eine beträchtliche Menge von ihm angesammelt hatte. Und selbst dann war gewöhnlich durch Schütteln der konstante Wert des Potentials wieder zu erreichen.

Es war also sicher, dass schwammiges Eisen, das der Luft ausgesetzt gewesen war, zuerst eine abnorm geringe elektromotorische Kraft zeigt, die langsam zunimmt. Die einzige denkbare Hypothese, die diese Erscheinung zu erklären vermag, scheint uns der Schluss zu sein, dass das Aussetzen an die Luft ein ausserordentlich dünnes Häutchen von Oxyd oder zum mindesten adsorbiertem Sauerstoff entstehen lässt, und dass erst nach Entfernung dieses Häutchens durch Auflösung oder Reduktion die wahre elektromotorische Kraft sich zeigt[1]).

Hiernach wurde das bei den weitern Versuchen benutzte Eisen in Wasserstoff eingeschmolzen. Die Rohre wurden erst unmittelbar vor Verwendung der Proben geöffnet und deren elektromotorische Kraft so bald wie möglich bestimmt. Auf diese Weise wurden sie so kurze Zeit, wie nur möglich, der Luft ausgesetzt, und unsere Theorie bestätigte sich, indem diese Stücke, wie die Versuche lehrten, sehr schnell ihr Maximum erreichten.

---

[1]) Diese Erfahrung und die aus ihr abgeleitete Schlussfolge stimmt mit denjenigen von Muthmann und Fraunberger (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. München **34**, 201. 1904) überein. Ihre Untersuchung wurde veröffentlicht, als dieser Teil unserer Arbeit bereits fertiggestellt war, und war vollständig unabhängig.

Mit solchen Proben nun wurde eine sehr sorgfältige Untersuchung des Druckeinflusses unternommen. Es wurde zunächst eine Anzahl vorläufiger Versuche mit Drucken von 30000 und 60000 Pfund gemacht. Diese Drucke genügten durchaus, die Teilchen des porösen Eisens kalt zusammenzuschweissen, so dass feste harte Platten mit glänzenden metallischen Oberflächen entstanden. Die Grösse dieser Flächen überstieg selten einen halben Quadratzentimeter, so dass die Drucke näherungsweise 30000 bis 60000 kg pro Quadratzentimeter betrugen. Das Zusammendrücken wurde zwischen zwei glatten Stahlplatten mit einer grossen Versuchsmaschine der Ingenieurabteilung des Harvard College ausgeführt. Der Druck reichte aus, das weiche Eisen in die Stahlplatten einzudrücken, so dass deutliche Spuren hinterblieben. Die Eisenstückchen wurden nur mit Eisenpinzetten bewegt. Womit auch sie irgend in Berührung kamen, wurde peinlich rein gehalten. Die ausgerissenen und splittrigen Kanten des gepressten Eisens wurden in weiches Paraffin eingebettet, bevor die Proben in die Ferrosulfatlösung kamen, so dass zur Messung nur das Mittelstück ausgesetzt blieb, das sicher den vollen Druck ausgehalten hatte.

Es hatte den Anschein, als ob solchermassen behandeltes Eisen Ergebnisse lieferte, die in keiner Weise von den für schwammiges Eisen erhaltenen abwichen, nur dass die kompakten Stücke ihre Maxima langsamer erreichten. Einmal eingestellt, waren diese Maxima im wesentlichen identisch mit denen der porösen Stücke.

Nichtsdestoweniger erschien es der Mühe wert, die Angelegenheit weiter zu verfolgen. Durch die Freundlichkeit des Herrn Oberstleutnant J. G. Butler war es uns möglich, andere Proben reinen schwammigen Eisens noch grössern Drucken in der wundervollen Prüfungsmaschine des United States Arsenal zu Watertown, Massachusetts, auszusetzen. Diese Maschine vermag nicht nur eine Gewichtswirkung von 1000000 Pfund auszuüben, sondern gestattet ausserdem noch, die Grösse ihrer Wirkung mit grosser Genauigkeit zu messen. Es wurden zwei besondere Blöcke angefertigt, zwischen denen das Eisen gepresst werden sollte. Damit sie solche ungeheuerliche Drucke aushalten konnten, wurden sie aus dem feinsten Werkzeugstahl hergestellt und nach Fertigstellung der Dreharbeit noch auf maximale Härte gehärtet. Sie bildeten Kegelstumpfe, wobei die Durchmesser der Grundflächen etwa 16 cm und die der Oberflächen, zwischen denen das Eisen gepresst wurde, etwa 3 cm betrug. Die Höhen waren etwa 3 cm. Die ausgeübten Drucke waren 500000 und 700000 Pfund. Wieviel nun dieser Druck genau auf die Probestückchen Eisen ausmachte, ist nicht zu sagen,

weil das weiche Eisen so tief in den harten Stahl eingepresst wurde, dass immerhin die Möglichkeit bestand, dass die gesamte obere Fläche (7 qcm) einen Teil des Drucks aufnahm. Anderseits betrug aber, wenn das Probestückchen allein den Druck aushielt, was wahrscheinlich ist, der grösste Druck zum mindesten 350000 Kilo pro Quadratzentimeter, weil die Oberfläche des weichen Eisens nie mehr als 1 qcm ausmachte.

Um die möglichen Potentialunterschiede, die aus diesen Drucken sich herleiten könnten, auffallender zu machen, wurden die Proben 13 und 14 in zwei Stücke zerbrochen, von denen je eins im schwammigen Zustande belassen wurde, um es dann mit dem gepressten zu vergleichen. Auf diese Weise war man sicher, dass die gesamte Behandlung vor der Messung genau die gleiche gewesen war, ausser eben der einen Bedingung des Pressens[1]). Andere Stücke porösen Eisens ergaben wesentlich die gleichen Resultate.

Wie bei den frühern Versuchen, wurden auch hier die Kanten des gepressten Eisens durch Paraffin geschützt, so dass nur Stellen, die wirklich gepresst worden waren, der Lösung ausgesetzt wurden.

Tabelle 3.

Einfluss vorhergegangener Pressung auf die elektromotorische Kraft.

Eisenelektrode gegen Zehntelnormalelektrode.

Nach dem Eintauchen verflossene Zeit	Probe 13. Porös	Probe 13. Nach Aushalten eines Druckes von 250000 kg	Probe 14. Porös	Probe 14. Nach Aushalten eines Druckes von 350000 kg	Probe 15. Nach Aushalten eines Druckes von 350000 kg	Probe 16. Nach Aushalten eines Druckes von 350000 kg
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
0h 11m	—	—	—	0·731	—	0·722
0 28	0·775	0·755	0·786	—	0·744	—
6 0	0·781	0·781	0·787	0·770	0·783	0·750
21 0	0·780	0·782	0·787	0·782	0·788	0·751

Die Ergebnisse der Versuche 13 bis einschliesslich 15 führen zu dem Schlusse, dass durch die Kompression keine dauernde Änderung der freien Energie stattgefunden habe. Sie gleichen durchaus denen, die bei Anwendung niederer Drucke gewonnen worden waren. Es sei noch das anscheinend widersprechende Verhalten der Probe 16 kurz erklärt.

Zu dieser Erklärung müssen wir zunächst von neuem die Auf-

[1]) Dies gilt auch und besonders für die Temperatur, der es ausgesetzt gewesen war. Die Wichtigkeit dieser Bedingung wird noch kurz besprochen werden.

merksamkeit auf die Tatsache lenken, dass die gepressten Stücke zunächst eine zu geringe elektromotorische Kraft ergaben, wenn auch der Wert allmählich bis zu demjenigen der ungepressten Stücke anstieg. Eine Erklärung für diese niedrigen Werte ist in dem bereits auf S. 311 ausgesprochenen Gedanken zu suchen, durch den das Nachwirken des einige Zeitlang der Luft ausgesetzt gewesenen porösen Eisens zu erklären versucht wurde. Es bildet sich nämlich eine ausserordentlich dünne Decke von Oxyd durch den Angriff der Luft, und diese verdeckt die wirkliche elektromotorische Kraft, bis das Häutchen gelöst ist. Die meisten Proben von porösem Eisen waren nach der Reduktion bis zum Eintauchen einen ganzen Tag lang im Exsikkator aufbewahrt gewesen, während die Probe 14 in Tabelle 3 nur drei oder vier Stunden lang aufbewahrt gewesen war. Der Unterschied der Geschwindigkeit, mit denen die verschiedenen Proben ihr Maximum einstellen, ist sehr ausgeprägt. Diese Theorie scheint nicht nur den Einfluss der langen Berührung mit der Luft zu erklären, sondern bietet auch eine einfache Deutung der Tatsache dar, dass die gepressten Proben ein etwas geringeres Anfangspotential aufweisen. Die Zeitdauer zwar, während der die gepressten Stücke vor der Messung der Luft ausgesetzt gewesen waren, war ganz genau dieselbe, wie bei den entsprechenden porösen Eisenproben, jedoch hatten die erstern sich unvermeidlich etwas durch den Vorgang des Pressens erwärmt, und so mag sich eine Oxydschicht gebildet haben, die in ihrer Wirkung einer durch langes Aufbewahren im Exsikkator entstandenen gleich ist. Diese Theorie bietet wahrscheinlich auch die befriedigendste Deutung der ungewöhnlich grossen Abweichung der Probe 16 in Tabelle 3. Die Blöcke, zwischen denen Nr. 16 gepresst wurde, waren bereits dreimal solchen ungeheuerlichen Drucken ausgesetzt gewesen, und bei diesem vierten und letzten Male zersplitterten sie unter hellen Funken und lauten Knallen, wobei kleine Stückchen ringsumher flogen. Hierdurch wurden zweifellos die Blöcke warm, so dass es ganz erwartungsgemäss ist, dass die letzte Probe die dickste und festeste Oxydschicht aufwies.

So kann man also mit ziemlicher Bestimmtheit schliessen, dass solche enorme Drucke, wie 300000 kg auf den Quadratzentimeter, keine dauernde Veränderung der innern Energie von Eisen bedingen.

Es ist interessant, diese Konstanz mit dem Verhalten anderer Eigenschaften von Metallen zu vergleichen, die grossen Beanspruchungen ausgesetzt gewesen waren. Nach Fertigstellung dieser Arbeit haben Dr. Stull und einer von uns gefunden, dass nach dem Aushalten eines Druckes bis zu 500 Atmosphären alle dreissig und einige Elemente, die

untersucht wurden, genau das ursprüngliche Volumen wieder annehmen. Die benutzte Methode ist ad hoc ausgearbeitet und gestattet, Veränderungen von 0·00001 Milliliter für eine Probe von 10 Millilitern nachzuweisen.

Erst nach Ausführung dieser Arbeit wurden wir mit zwei Arbeiten von W. Spring[1]) bekannt, in welchen er dieselbe Sache nach einer noch andern Methode beweist, und zwar nach derjenigen, die wir hätten annehmen müssen, wenn der Hauptzweck der Arbeit die Bestimmung des spezifischen Gewichts vor und nach der Kompression gewesen wäre. Zunächst setzte er über achtzig feste Stoffe der verschiedensten chemischen Natur Drucken bis herauf zu 10000 Atmosphären aus und fand — wie wir für Eisen —, dass unter Druck Pulver vollkommen zusammengeschweisst werden. Hierzu fand er es nötig, im Vakuum zu pressen, weil eingeschlossene Luft nicht nur die Berührung der Teilchen verhinderte, sondern sie auch wieder auseinander riss, wenn der Druck aufgehoben wurde. Seine ganze Arbeit ist durchdrungen von der Sorgfalt, welche schon aus dieser einen Vorsichtsmassregel hervorgeht. Das Ergebnis einer seiner Untersuchungen mit dem Namen: „L'élasticité parfaite des corps chimiquement définis“ lässt sich am besten in seinen eigenen Worten anführen:

„La plupart des corps examinés ont manifesté une petite augmentation permanente de densité apres avoir subi une pression d'environ 20000 athmosphères, mais, celle-ci une fois réalisée, ils ont résisté opiniâtrément a toute diminuation permanente ultérieure de leur volume. Pour tous la densité a atteint bientôt un maximum. La faible augmentation de densité permanente observée n'a cependant jamais eu pour cause une contraction réelle de la matière. Toujours elle a été due a l'écrasement, par pression, des cavités existant d'avance dans le corps examiné, ou bien à la disparition de fissures plus ou moins évidentes. En un mot, on s'est trouvé en présence d'un fait accidental, pouvant facilement amener une erreur, mais non d'un phénomène physique essentiel.

(Die Mehrzahl der untersuchten Stoffe hat nach Aushalten eines Druckes von etwa 20000 Atmosphären eine kleine dauernde Dichtevergrösserung erkennen lassen, aber nachdem diese einmal hervorgerufen war, haben sie sich hartnäckig jeder dauernden Verminderung ihres Volumens widersetzt. Für alle hat die Dichte bald ein Maximum erreicht. Die geringe beobachtete dauernde Dichtevermehrung hat indessen

[1]) Bull. Acad. Roy. de Belge (3) **6**, 509 (1883); ibid. **1903**, 1066.

niemals eine wirkliche Zusammenziehung des Stoffes zur Ursache gehabt. Sie hat vielmehr immer im Zusammendrücken vorher in dem untersuchten Stoffe vorhanden gewesener Höhlen oder Poren bestanden oder auch in dem Verschwinden mehr oder weniger deutlicher Risse. Mit einem Worte, es hat ein Zufall vorgelegen, der leicht zu einem Irrtum hätte führen können, nicht aber eine wesentliche physikalische Erscheinung.)

So bestätigt die ganz unterschiedliche Arbeit über die elektromotorische Kraft von grossen Beanspruchungen ausgesetztem Eisen die Arbeit von Spring über die Dichten desselben. Soweit diese Zahlen zeigen, dass, wenn durch eine gegebene Anwendung einer Energie keine Veränderung des spezifischen Gewichtes hervorgerufen wird, auch keine Veränderung der freien Energie des Systems sich ergibt, stützen sie die Theorie von den kompressiblen Atomen.

Versuche mit Zug.

Obwohl es also hiernach nicht möglich erscheint, dauernde Veränderungen der freien Energie von reinem Eisen durch Druck allein zu bewirken, erschien es doch möglich, dass Messungen der elektromotorischen Kraft von Zugkräften ausgesetztem Metall verschiedene Werte ergeben könnten, weil die Zugkraft merkliche Veränderungen des Metalls bedingt. Diese Veränderungen sind die folgenden:

1. Eine Dehnung, die beim Aufheben des Zuges wieder verschwindet (wenn die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wurde).

2. Bei Überschreitung der Elastizitätsgrenze eine dauernde Dehnung, wobei zur Erreichung der gleichen weitern Dehnung bis hinauf zum letzten Widerstande immer grössere Kräfte gebraucht werden.

3. Für duktile Metalle gibt es noch vor dem wirklichen Zerreissen ein Gebiet, wo für die Zunahme der Dehnung immer geringere Kräfte verbraucht werden, bis dann das Zerreissen eintritt.

Die Erwartung erschien berechtigt, dass solche ausgesprochene und plötzliche Veränderungen der Kohäsion von Veränderungen der freien Energie begleitet sein würden.

Solange es sich unter Spannung befindet, oder wenn durch Überschreitung der Elastizitätsgrenze mit dem Zug eine „dauernde Nachwirkung erzeugt wurde", befindet sich das Eisen im instabilen Gleichgewichte. Für Fälle innerhalb der Elastizitätsgrenze genügt hierfür als Beweis die Tatsache, dass das Metall von selbst seine ursprünglichen Dimensionen wieder annimmt. Wenn die Elastizitätsgrenze überschritten gewesen war, so spricht die Methode der Drahtfabriken, den Draht zum

Wiedererweichen etwa ein halb Dutzend Male auszuglühen, für sich selbst. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 300—400° wird „die in dem Drahte durch das Ziehen entstandene molekulare Spannung" aufgehoben[1]). Man kann annehmen, dass die Molekeln wegen der bei höhern Temperaturen grössern Beweglichkeit die Möglichkeit erhalten, ihre normalen Lagen zueinander wieder einzunehmen, wodurch das Eisen seine Plastizität wiedererlangt.

Weiteres hierher gehöriges Beweismaterial bietet eine Abhandlung von Barus: „The energy potentialized in permanent changes of molecular configuration". Er brachte Drähte von verschiedenen Metallen zum Zerreissen und bestimmte ihre Temperaturerhöhung durch eine Thermosäule. Durch Subtrahieren der dabei entwickelten Wärme von der gesamten an den Drähten geleisteten Arbeit erhielt er Energiewerte, die in den Metallen potentiell geworden waren. Er sagt:

„Es hat den Anschein, dass etwa die Hälfte der beim Ziehen von Eisen bis zur Zerreissgrenze geleisteten Arbeit in diesem dauernd aufgespeichert wird"[2]).

(„It appears that as much as one-half of the work done in stretching iron up to the limit of rupture may be stored up permanently.")

In einer Tabelle gibt er Resultate an, die zeigen, dass in einem Eisendraht von 0·136 cm Durchmesser, der bis fast zur Zerreissgrenze gestreckt wurde, mindestens 2 Megerg pro cm potentiell wurden, während etwa der gleiche Betrag dissipativ als Wärme verschwand. Wenn man diesen Wert kennt, kann man die maximale theoretisch durch eine solche Zunahme der freien Energie des Metalls bedingte Erhöhung der elektromotorischen Kraft berechnen, wenn man annimmt, dass dieser gesamte Arbeitsbetrag als freie Energie zu Gebote stände. Die allgemeine Formel für eine derartige Berechnung ist:

$$\Delta\pi = \frac{WE}{96580\,m},$$

worin W = die pro cm Draht geleistete Arbeit in Joule,
E = das elektromotorische Äquivalent des Metalles in g,
m = das Metallgewicht eines cm Draht und
$\frac{W \times E}{m}$ = die pro g-Äquivalent des Metalls geleistete Arbeit
bedeuten.

[1]) Wire, its manufacture and uses: J. B. Smith, p. 30. 54. 56.

[2]) Amer. Journ. Sc. **3**, 38. 193 (1889); auch U. S. Geological Survey Bulletin Nr. 94, 101 (1892).

Wenn man die von Barus gefundenen Werte einsetzt, ergibt sich:

$$\Delta\pi = \frac{0{\cdot}432 \times 27{\cdot}95}{0{\cdot}1114 \times 96580} = 0{\cdot}0011 \text{ Volt.}$$

(Der Radius des Drahtquerschnittes war 0·068 cm, die Dichte betrug 7·68.)

Das Ergebnis dieser Rechnung muss noch durch 2 geteilt werden, weil nach Barus nur die Hälfte der geleisteten Arbeit potentiell wird. Dieser berechnete Wert stellt die grösste mögliche Änderung des Potentials dar, die in Wirklichkeit wohl auch nicht erreicht wird, weil es keineswegs sicher ist, dass alle die derart aufgespeicherte Energie auch wirklich als freie Energie verfügbar ist. Es ist vielmehr die Verteilung der Dehnung auf Oberfläche und Inneres ganz ungewiss. Dies erhellt aus den folgenden Sätzen Burrs[1]):

„It has been found by experiment that bars of wrought iron which are apparently precisly alike in every respect, except in area of normal section, do not give the same ultimate tensile resistance per square inch. Other things being the same, bars of the smallest cross section give the greatest intensity of ultimate tensile resistance."

„Es wurde durch den Versuch gefunden, dass schmiedeeiserne Stangen, die ausser im Querschnitt in jeder Hinsicht gleich waren, nicht die gleiche schliessliche Zerreissfestigkeit pro Quadratzoll ergeben. Unter sonst gleichen Umständen ergaben Stangen von dem kleinsten Querschnitt den grössten schliesslichen Zerreisswiderstand."

Dies rührt davon her, dass die Scherfestigkeit mit dem Wachsen des Querschnittes zunimmt. Und weiter[2]):

„If the tensile stress is uniformly distributed over each end of the test-piece, it will not be so distributed over any other normal section. Since lateral contraction takes place, the exterior molekules of the piece must move toward the center; but if this motion exists, the molecules in the vicinity of the center must be drawn farther apart, or suffer greater strains, than those near the surface. Hence the stress will no longer be uniformly distributed, but the greatest intensity will exist at the center and the least at the surface of the piece. These effects will evidently increase, with a given form of cross section, with the area."

„Wenn auch die Zugkraft gleichförmig hinsichtlich der Längs-

[1]) Elasticity and resistance of the materials of engineering, S. 218. New-York 1903.
[2]) Ebenda S. 206.

richtung des Versuchsstückes verteilt ist, so ist sie keinesfalls gleichförmig über irgend einen andern Schnitt verteilt. Da eine seitliche Zusammenziehung statthat, müssen die äussern Molekeln des Versuchsstückes sich nach der Mittellinie hin bewegen; wenn diese Bewegung aber statthat, so müssen die in der Nähe der Mittellinie gelegenen Molekeln weiter auseinander gezogen werden oder einer grössern Beanspruchung auf Zug unterworfen sein, als die in der Nähe der Oberfläche gelegenen. Diese Einflüsse würden ersichtlich bei einer gegebenen Gestalt des Querschnittes gleichsinnig mit dem Flächeninhalt zunehmen."

Smith[1]) sagte gelegentlich der Wirkungen des Drahtziehens:

„In the case of the wire drawn through three holes the tenacity of the metal was increased 95 Procent of the billet."

„Wenn der Draht durch drei Löcher des Zieheisens gezogen war, war die Zerreissfestigkeit des Metalls im Vergleich zu der des Blockes um 95 % grösser geworden."

Burr[2]) sagt: „Wire is the strongest form in which iron can be used to resist tensile stress."

„Draht ist die widerstandsfähigste Gestalt, in der Eisen zum Aushalten von Zugkraft verwendet werden kann."

Hiernach ist deutlich, dass man durch Ziehen eines Drahtes von kleinem Querschnitt das Maximum der Beanspruchung auf der Oberfläche eines Versuchsstückes erreichen kann.

Der auf Seite 308 in Fig. 4 abgebildete, zu unsern Versuchen benutzte Apparat war ausserordentlich einfach. Das obere Ende des Versuchsdrahtes war um einen eisernen Halter gewickelt, und der Zug wurde durch in einer am untern Drahtende angebrachten Schale befindliche Gewichte ausgeübt. In der Mitte war der Draht an einer Stelle dünner, und um diesen Teil befand sich ein Rohr mit normaler Ferrosulfatlösung, das mit einer Normalkalomelelektrode verbunden wurde. Die Ergebnisse waren zuerst sehr unregelmässig. Die elektromotorische Kraft der untersuchten Drähte (reiner Klaviersaitendraht und reiner weicher Eisendraht) schwankte ohne erkenntliche Ursache über ein Gebiet von 0·005 Volt. Schon ein Anklopfen der gespannten Drähte bedingte manchmal ein plötzliches Ansteigen um 0·003—0·004 Volt. Solche von mechanischen Ursachen sich herleitenden elektrischen Störungen wurden schon von von Helmholtz beobachtet. In einem Falle bedingte eine Vermehrung des Gewichtes um 5 kg ein glatten Anstieg von 0·0007 Volt, weitere 5 kg liessen die elektromotorische Kraft wieder

[1]) Wire, its manufacture and uses. Seite 58.

[2]) Elasticity and resistance of the materials of engineering. S. 241.

um denselben Betrag sinken, während noch weitere 5 kg sie wieder um 0·0005 Volt zunehmen liess.

Wenn wir die theoretische Potentialänderung berechnen, so erhalten wir für die gesamte geleistete Arbeit 0·0017 Volt. Die Hälfte dieses Wertes, 0·0009 Volt, ist die nach Barus zu erwartende Veränderung.

Die Daten für diese Berechnung sind: Zugkraft 25 kg, Verlängerung 9·3 %, Drahtdurchmesser 0·08 cm.

Hiernach gingen die zufälligen Störungen über die grösste theoretische Wirkung hinaus, so dass sie die letztere völlig verdeckten.

Nur eine einzige regelmässige Erscheinung war zu beobachten, dass nämlich in dem Augenblicke, wo die Beschwerung vermehrt wurde, ein momentaner Abfall der elektromotorischen Kraft stattfand. Wenn man ohne jede Belastung den Versuch begann, und das Potentiometer 0·7145 Volt ablesen liess[1]), und dann mit 10 kg belastete, so bewegte sich im selben Augenblick die Galvanometernadel um 13 bis 20 Teilstriche nach rechts, um dann sehr schnell zu der dauernden Einstellung 0·7125 Volt zurückzuschwingen. Den genauen Betrag des Potentialabfalls, der diesem Ausschlag zur Rechten entspricht, hätte man nur mit einem ballistischen Galvanometer feststellen können, doch mag er etwa 0·015 Volt ausgemacht haben. Zufügen weiterer 10 kg hatte eine ähnliche Wirkung, nur dass der Ausschlag nur mehr 12 bis 15 Teilstriche zur Rechten betrug, und der Zeiger langsamer zu 0·7125 zurückkehrte. Die dritten 10 kg verursachten einen noch kleinern Ausschlag und eine noch langsamere Rückkehr zu 0·7125. Es war immer etwa dieser Wert, der sich nach einigen Minuten einstellte. Die Gewichte wurden dann auf 48 kg vermehrt, von denen die letzten zehn nur mehr einen geringen Ausschlag zur Rechten bedingten. Es wurde dann ein weiteres Gewicht von 13 kg angelegt, worauf der Draht sich sehr schnell verlängerte und unzweifelhaft zerrissen wäre, wenn nicht eine Stütze die Gewichtsschale aufgehalten hätte. Das Galvanometer schlug 8·5 Teilstriche zur Linken aus, was einem Potentialanstieg von etwa 0·004 Volt entspricht, um dann geschwind zurückzuschwingen.

Diese vorübergehenden Änderungen und der Zeichenwechsel, den sie zeigen, sind höchst interessant. Die naheliegendste Erklärung für den ersten Einfluss der Verminderung des Potentials ist, sie einer vor-

[1]) Da diese Messung mit Hilfe einer Normalkalomelelektrode gemacht war, sind ihr 0·052 Volt zuzufügen, damit sie mit den andern in dieser Abhandlung aufgeführten Zahlen vergleichbar wird. Hiernach beträgt sie 0·766, wie schon früher gesagt wurde. Die normale Elektrode hat weniger Widerstand und gestattet infolgedessen empfindlichere Messungen, als die $^1/_{10}$-normale.

übergehenden, durch das Ziehen bedingten Erhitzung zuzuschreiben, für welche Überlegung der Versuch auch einigen Anhalt gab. Wenn man mit einer kleinen Gasflamme den Draht unmittelbar über dem Flüssigkeitsspiegel zur Rotglut erhitzte, veränderte die elektromotorische Kraft sich etwas — im Mittel um etwa 0·015 Volt unter den anfänglichen Wert — eine Wirkung, die der ersten oben beschriebenen gleich ist. Beim Abkühlen kehrte der Draht zu seinem anfänglichen Potential zurück. Trotzdem sei dies nur als Vermutung und nicht als endgültige Erklärung angesehen.

Dass der Temperatureinfluss mit sukzessiver Zunahme des Zuges abnimmt, kann daher rühren, dass vor Überschreiten der Elastizitätsgrenze ein grösserer Prozentsatz als potentielle Energie aufgespeichert wird, und die schliessliche Potentialzunahme kann ihre Ursache in der Plötzlichkeit des Auftretens des Potentialwachstums beim Zerreisspunkte haben.

Wenngleich diese Schlussfolgerungen auch höchst hypothetisch sind, lassen doch die Ergebnisse bestimmtere nicht zu. Anderseits gewähren unsere Ergebnisse die Möglichkeit, zwei Arbeiten zu berichtigen, die weit bekannt wurden, und deren unrichtige Ergebnisse allgemeinen Glauben fanden. Der Gegenstand ist von so grosser Wichtigkeit für das moderne Ingenieurwesen, dass, verständlich genug, besonders Ingenieure sich zu seiner Untersuchung berufen fühlten. M. P. Wood erwähnt in seinem Buche „Rustless coatings; corrosion and electrolysis of iron and steel“[1]) unter der Überschrift: „Corrosion increased by stress“, drei Autoren in bezug auf diesen Gegenstand.

Der erste von diesen, Thomas Andrews[2]), machte Versuche, die vom elektrochemischen Standpunkte aus durchaus nicht befriedigen, weil er eine Lösung von gewöhnlichem Salz als Elektrolyt benutzte, und die zwei zum Vergleich benutzten Stücke Eisen auf verschiedene Weise darstellte. Der beobachtete Unterschied der Potentiale ist höchst wahrscheinlich dem bereits besprochenen Einfluss der Oxydation und nicht dem der Spannung zuzuschreiben, wenn auch ein Teil des Einflusses durch Spannung hervorgerufen sein mag.

Die zweite von Wood zitierte Arbeit ist „eine experimentelle Studie über die Korrosion von Eisen unter verschiedenen Umständen“ von Karl Hambuechen[3]). Von dieser Arbeit ist der Abschnitt über „Korrosion von gestrecktem Metall“, der allein an dieser Stelle zu besprechen

[1]) Wiley and sons, New-York 1904.

[2]) Proc. Inst. Civil. Engin. **118**, 336—374 (1894).

[3]) Trans. Amer. Soc. Mech. Engin. **22**, 816—821 (1901) oder Bull. Univ. Wisconsin, Engin. Series **2**, 8 (1900).

ist, keineswegs schlüssiger, als Andrews Arbeit, wenngleich Hambuechen seine Schlüsse in ungeschickten Ausdrücken aufstellt. Die Arbeit war sehr sorgfältig in allen Einzelheiten durchgeführt, nur dass er Ferrichloridlösung als Elektrolyt zur Untersuchung der elektromotorischen Kraft der eisernen Versuchsstücke benutzt. Diese unglückliche Wahl verdirbt alle seine Ergebnisse. Der Grund hierfür ist sehr einfach. Ferrichlorid ist immer in erheblichem Betrage hydrolysiert, d. h. es enthält Säure. Wenn nun eine solche Lösung mit Eisen in Berührung kommt, können die folgenden drei Reaktionen statthaben:

$$Fe + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 3Fe^{\cdot\cdot} \quad (1)$$

$$(\text{oder } Fe + 2FeCl_3 = 3FeCl_2),$$

$$Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2 \quad (2)$$

$$(\text{oder } Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2),$$

$$H_{\text{naszierend}} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \quad (3)$$

$$(\text{oder } H_{\text{naszierend}} + FeCl_3 = FeCl_2 + HCl)$$

So entstehen an der Elektrode dauernd wechselnde Konzentrationen von Ferri-, Ferro- und Wasserstoffionen, so dass vergleichbare Messungen unmöglich sind. Die Gesamtwirkung aller dieser Einflüsse würde ganz unabhängig von irgendwelchem Zuge oder Dehnungseinflüssen die elektromotorische Kraft sich stetig verändern lassen. Die Geschwindigkeit dieser Veränderung würde von solch zufälligen und unbestimmten Grössen, wie Verhältnis der Eisenoberfläche zu Volumen und Konzentration der Lösung, und der mechanischen Anordnung, die grössere oder minder schnelle Diffusion gestattet, usw. abhängen. Die folgenden Versuche genügen vollauf, dies zu beweisen. Drähte von reinem Eisen wurden mit feinem Schmirgelleinen geputzt, sorgfältig abgewischt und einfach in Ferrichloridlösung eingetaucht[1]). Sie befanden sich bei der Messung unter keinerlei künstlichem Zug irgendwelcher Art.

Tabelle 4.

Elektromotorische Kraft von Eisen in Ferrichlorid gegenüber der Zehntelnormalelektrode.

Klaviersaitendraht (Probe 20)		Weicher Draht (Probe 21)	
Verflossene Zeit	Elektromotorische Kraft	Verflossene Zeit	Elektromotorische Kraft
	Volt		Volt
0h 0·5m	0·550	0h 1m	0·595
0 5	0·5725	0 5	0·608
0 10	0·576	0 10	0·610
0 30	0·585	0 15	0·610
0 40	0·588	15 55	0·718
17 0	0·743	16 40	0·716

[1]) Ähnliche Ergebnisse erhielt Finkelstein, Diese Zeitschr. **39**, 91 (1902).

Während des ersten Tages entwickelte sich dauernd Wasserstoff an beiden Drähten, am zweiten Tage hatte aber diese Nebenreaktion schon sehr abgenommen. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, stiegen die dazugehörigen elektromotorischen Kräfte um 0·192, bezw. 0·123 Volt. Dieser Anstieg würde von Hambuechen einer Spannung zugeschrieben worden sein. Weitere Versuche konnten diesem Beweise nichts hinzufügen. Es wird auffallen, dass selbst das schliessliche Potential sehr weit von dem Werte 0·765 für Eisen in Ferrosulfat entfernt ist.

Hambuechens Ergebnisse sind denn auch so unregelmässig, als man nach diesen Erwägungen erwarten muss. So schwankt z. B. die angeblich von einer Zugkraft bedingte Veränderung der elektromotorischen Kraft von 0·004—0·056 Volt, und dazu war in Wirklichkeit die Beschwerung im ersten Falle um 600 Pfund grösser, als im zweiten. Hambuechen wusste, dass manche seiner beobachteten Potentiale grösser waren, als man erwarten konnte, und erklärt infolgedessen, dass „eine der notwendig zu machenden Annahmen sei, dass die Zugkraft gleicherweise den ganzen Querschnitt beeinflusse, was aber keineswegs der Fall ist, da die Aussenschicht am meisten beeinflusst würde und deshalb für die elektromotorische Kraft höhere Werte ergeben müsste, als sie sich berechneten". („One of the assumptions it was necessary to make is that the stress equally affected the entire cross section, which is by no means the case, for it is the outside layer which is affected the most and would therefore give higher values of electromotive force than the calculated amounts").

Dies ist genau die gegenteilige Annahme zu dem, was die einleuchtende, bereits zitierte Erklärung von Burr verlangt.

Vom theoretischen Standpunkte aus nimmt sich die Angelegenheit also erheblich komplizierter aus, als es nach einem flüchtigen Überblicke den Anschein hat. Man kann nicht ohne weiteres schliessen, dass das Potential an der Oberfläche eines Drahtes ein Mass für die Änderung der freien Energie im Innern des Drahtes abgebe; und man kann nicht die Annahme machen, dass das elektrochemische Verhalten eines unter Spannung befindlichen Drahtes das gleiche sei, wie wenn man die Spannung wegnimmt. Weiterhin kann man auch nicht die Annahme machen, dass eine durch Zug verursachte dauernde Dehnung (d. h. die durch Zug potentiell gewordene Energie) für unreines Eisen anders sein werde, als für reines Eisen. Schliesslich ist es auch noch keineswegs sicher, dass die durch eine Veränderung der innern Struktur aufgespeicherte Energie auch wirklich als freie Energie verfügbar ist.

Wenn man alle diese Betrachtungen zusammenfasst und auch die

elektrochemischen Mängel der eben besprochenen Arbeiten ein gewichtiges Wort mitreden lasst, so ist es klar, dass keine dieser Untersuchungen brauchbares Versuchsmaterial über die beim Strecken einer Stange oder eines Drahtes auftretenden Potentialveränderungen erbringen kann. Vielmehr erhellt, dass diese Veränderung viel kleiner ist, als man meist vermutete, wenngleich es wahrscheinlich ist, dass eine kleine Veränderung der elektromotorischen Kraft durch Zugkraft bei unreinem Eisen bedingt wird.

Qualitatives Versuchsmaterial für diesen Punkt liefert eine Arbeit: „The effect of strain on the rate of solution of steel", die Barus im Bulletin 94 der U. S. Geological Survey (S. 61) veröffentliche, und die bereits zitiert wurde. Er machte seine Versuche an Stahl, in weichem und hartgezogenem Zustande, sowie an demselben hartgezogenen und wieder ausgeglühten Stahl; er bestimmte die Auflösungsgeschwindigkeit durch den Gewichtsverlust und schliesst seine Abhandlung mit den folgenden Worten: „Summarizing the above results as a whole, it follows that the rate of solution of drawn steel is greater than the rate of the same homogeneous metal similarly circumstanced". („Wenn wir die obigen Ergebnisse zusammenfassen, so ergibt sich, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von gezogenem Stahl grösser ist, als die Auflösungsgeschwindigkeit des gleichen, aber homogenen Metalls unter denselben Umständen.") Bei der Anwendung dieser Ergebnisse muss man darauf achten, dass lediglich Stahl, nicht etwa reines Eisen, untersucht wurde; dass jede Reaktionsgeschwindigkeit, bei der zwei Phasen in Betracht kommen, durch viele störende Beeinflussungen kompliziert wird, und dass die Neigung des Eisens, Wasserstoff zu okkludieren, auf die in einem spätern Abschnitte dieser Arbeit zurückgekommen werden wird, noch weitere Komplikationen bedingt haben muss[1]).

Weil unsere Versuche unter Anwendung von komprimierenden und auseinanderziehenden Kräften in der Hauptsache negativ verlaufen waren, und für sehr grosse Kräfte nur sehr geringe Veränderungen der freien Energie erkennen liessen, wandten wir unsere Aufmerksamkeit auf die andern Versuchsbedindungen, in der Hoffnung, hierdurch den Gründen für die beobachteten erheblichen Verschiedenheiten der elektromotorischen Kraft auf verschiedene Weise dargestellter Proben reinen Eisens auf die Spur zu kommen.

[1]) In diesem Zusammenhange sei auf die interessante Arbeit von C. S. Burgess über den Einfluss von Verunreinigungen auf die Lösungsgeschwindigkeit aufmerksam gemacht, die in einer der letzten Sitzungen der American Electrochemical Society, Mai 1906 zur Verlesung kam.

Einfluss einer Veränderung der Glühtemperatur.

Es wird beim Studium der Tabellen 2 und 3 auffallen, dass die elektromotorische Kraft der mit verschiedenen Proben chemisch identischen reinen Eisens hergestellten Zellen in solch weiten Grenzen, wie 0·780 — 0·794 Volt, was weit über die Versuchsfehler hinausgeht, schwankte.

Als wir den Grundursachen dieser Verschiedenheiten nachspürten, hatten wir die erste Überraschung an der verschieden grossen Kohäsion oder Kompaktheit der verschiedenen Proben. Nachdem die vier Stücke porösen Eisens, deren Ergebnisse in Tabelle 3 aufgeführt sind, nach Fertigstellung der elektrochemischen Versuche aus den Zellen entfernt waren, wurden sie mit der höchst einfachen Methodik des Druckwiderstandes und der Zerbrechlichkeit zwischen den Fingern in bezug auf ihre Kohäsion untersucht. So wurde gefunden, dass Probe 2 sich am weichsten anfühlte, Probe 3 aber das härteste und festeste war, während Probe 1 und 4 dazwischen lagen. Ein Blick in die Tabelle lehrt, dass Probe 2 die höchste elektromotorische Kraft, und Probe 3 die niedrigste aufwies; hiernach vereint sich eine pulverige Struktur mit grössern Lösungstensionen. Wiederholung der Versuche mit andern Proben bestätigte diese Ansicht.

Was konnte nun die Ursache dieses Unterschieds in der Kompaktheit der verschiedenen Proben sein? Es ist wohlbekannt, dass viele Stoffe beim Erhitzen bei weit unterhalb ihres Schmelzpunktes liegenden Temperaturen zusammenzuhängen beginnen, wobei sie das runzlige Aussehen zeigen, das man durch den Ausdruck „zusammengesintert“ kennzeichnet. Weiter ist es wohlbekannt, dass diese Wirkung mit der Annäherung an den Schmelzpunkt immer merkbarer wird. Wahrscheinlich waren also diese verschiedenen Proben bei ihrer Reduktion verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesen. Diese Beziehung wurde leicht durch entsprechende Versuche bestätigt. Bei hohen Temperaturen reduziertes Eisen war, wie gefunden wurde, in seiner Struktur viel fester, als solches, das bei niederer Temperatur reduziert worden war. Um das höchste auf diese Weise erhältliche Potential aufzufinden, musste also Eisen bei möglichst tiefer Temperatur reduziert werden. Es wurden hiernach zwei Proben hergestellt, von denen die erste bei einer weit unter 800° liegenden Temperatur sehr langsam reduziert war. Bei der zweiten dieser Reduktionen wurde die Temperatur mit einem Thermoelement nach Le Chatelier, das unter das mit dem Eisen gefüllte Schiffchen zu liegen kam, gemessen. Die höchste von diesem, während der drei Tage lang dauernden Reduktion angezeigte Tempe-

ratur betrug 615°. Das Eisen im Schiffchen Nr. 1 hatte eine lichtgraue Farbe an den Stellen, wo die Temperatur am höchsten gewesen war, und sah auf der Oberfläche schwärzlichgrau aus. Im Schiffchen Nr. 2 hatte das gesamte Eisen die Farbe der obern Schicht in Nr. 1. Selbst die festesten Stücke Eisen aus Schiffchen Nr. 1 liessen sich zwischen den Fingern zerdrücken.

Zwei Proben des lichtgrauen Materials aus Schiffchen Nr. 1 ergaben die folgenden Werte:

Tabelle 5.

Elektromotorische Kraft von bei niederer Temperatur reduziertem, porösem Eisen.

Probe 22		Probe 23	
Verflossene Zeit	Elektromotorische Kraft	Verflossene Zeit	Elektromotorische Kraft
	Volt		Volt
0^h 8^m	0·796	0^h 14^m	0·797
0 30	0·800	1 0	0·797
1 0	0·798	24 5	0·799
24 0	0·799	70 40	0·800
70 10	0·796	92 0	0·800

Diese Werte sind etwas höher (um 0·002, bzw. 0·006 Volt) als die höchsten bei den frühern Versuchen erhaltenen Werte, was einen weitern Beweis zugunsten der Annahme darstellt, dass eine niedere Reduktionstemperatur ein Produkt bedingt, das ein höheres Potential aufweist. Der Inhalt von Schiffchen 2 enthielt, wie sich zeigte, viel Wasserstoff. Es wird darüber später berichtet werden.

Nachdem so gezeigt war, dass bei niederer Temperatur reduziertes Eisen ein Potential bis 0·800 Volt gegen eine Zehntelnormalelektrode geben kann, und dass durch Erhöhung der Reduktionstemperatur eine stetige Abnahme dieses Wertes bis herab zu 0·776 (für eine Reduktionstemperatur von etwa 1200°) zu erzielen ist, war es interessant zu erfahren, ob Eisen, das noch höhern Temperaturen unterworfen gewesen war, nicht einen noch niedrigern Wert ergibt. Der klar vorgezeichnete nächste Schritt war, geschmolzenes Eisen zu untersuchen, weswegen verschiedene Arten des reinsten technischen Eisens (Schwedisches Stangeneisen und reiner Klaviersaitendraht) in vorläufigen Versuchen untersucht wurden. Das erstere war sehr rein und erreichte bald einen konstanten Wert. Der Klaviersaitendraht war weniger regelmässig und wurde infolgedessen gründlicher untersucht. Der Draht war „hartgezogen". Seine Reinheit liess sich dadurch erkennen, dass er nach Erhitzen auf 1000° im Wasserstoffstrome und Abschrecken in Eiswasser so weich

und biegsam, wie das reinste Eisen war. Zwei Stücke dieses Drahtes wurden mit einem stumpfen Messer blank und rein geschabt und wie üblich in einer Zelle (Fig. 3 auf S. 308) gemessen. Das Potential dieser Zellen begann mit einem sehr niedrigen Werte und stieg dann allmählich bis zu einem konstanten Werte von etwa 0·76 Volt. Es war deutlich, dass dieser Endpunkt erst nach einer langen Zeit erreicht werden würde, und es wurden deshalb sechs Drähte in Ferrosulfatlösung eingeschmolzen.

Drei von diesen wurden zuvor zur Reinigung abgeschabt und die andern drei mit feinem Schmirgelleinen geputzt; alle wurden sie vor dem Eintauchen sorgfältig mit einem Tuche abgewischt. In Tabelle 6 sind die endgültigen konstanten Werte, die diese Proben erreichten, aufgeführt.

Tabelle 6.

Elekromotorische Kraft von technischem Eisen mittlerer Reinheit.

Verflossene Zeit	Schwedisches Barreneisen		Klaviersaitendraht (hart gezogen)				
			abgeschmirgelt		geschabt		
	Probe 24	Probe 25	Probe 26	Probe 27	Probe 28	Probe 29	Probe 30
	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
3 Stunden	0·765	—	—	—	—	—	—
1 Tag	0·770	—	—	—	—	—	—
3 Tage	0·770	0·762	0·762	0·762	0·767	0·769	0·765
4 Tage	—	0·762	0·762	0·762	0·763	0·767	0·765
7 Tage	—	0·762	0·763	0·763	0·765	0·767	0·763

Es ergaben also alle diese Proben niedrigere Werte, als das kompakteste der gesinterten Stücke. Die Ergebnisse zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung, und die Zahl 0·765 lässt sich als wahre elektromotorische Kraft einer aus diesem Draht hergestellten Zelle ansehen. Das schwedische Eisen ergab einen etwas höhern Wert, etwa 0·770. Es wurde dann eine dritte Probe technischen Eisens, der weichste und reinste erhältliche Draht, untersucht. Er wurde mit feinem Schmirgelpapier geputzt und mit einem reinen Baumwolltuch abgewischt. Zwei Proben ergaben nach zwei Tagen 0·760, bzw. 0·771, oder im Mittel 0·766, also wesentlich dasselbe, wie die frühern.

Hiernach ergaben also die technischen kompakten Proben von Eisen alle ausgesprochen niedrigere Lösungstension, als die schwammigen reinen Proben. Bevor dieser Unterschied mit Sicherheit irgend einer Besonderheit des frisch reduzierten schwammigen Eisen zugeschrieben werden konnte, musste der Beweis erbracht werden, dass

er nicht etwa durch in den technischen Proben enthaltene Verunreinigungen bedingt war. Diese Möglichkeit war mit Leichtigkeit dadurch zu entscheiden, dass man eine Probe von dem reinen reduzierten Eisen schmolz und das Produkt mit der technischen Probe verglich. Nach einem Versuche, geschmolzenes reines Eisen durch Schmelzen einer kleinen Menge schwammigen Eisens in einem kleinen Kalktiegel über der Sauerstoff—Wasserstoff—Flamme zu erhalten, probierten wir eine bessere Methodik, nämlich das Eisen im Vakuum durch die von ihm selbst vermöge seines Widerstandes aus einem starken elektrischen Strome entwickelte Wärme zu schmelzen. Ausser einem zur Herstellung des Vakuums geeigneten Apparate waren Vorbedingungen für das Gelingen: eiserne Elektroden, ein zweckmässiger Tiegel und ein genügend starker Strom. Bündel von Klaviersaitendraht dienten als Elektroden, und ein Häufchen aus gepulvertem Eisen wurde von einem Kalktiegel (aus reinem Marmor hergestellt) getragen,

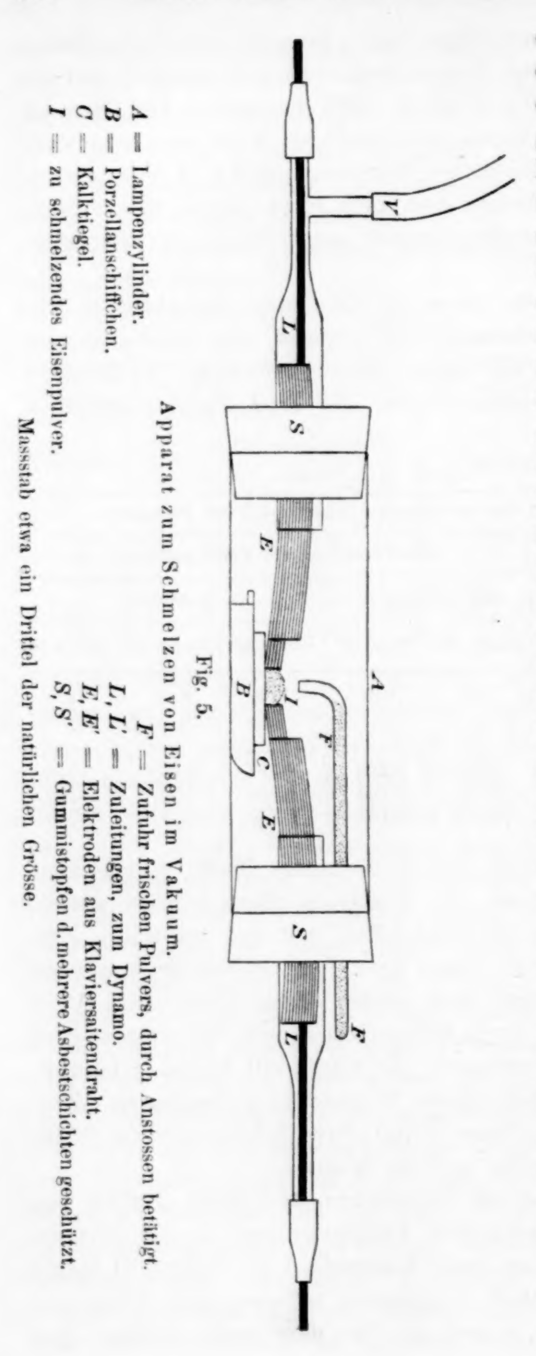


Fig. 5.

Apparat zum Schmelzen von Eisen im Vakuum.

A = Lampenzylinder. F = Zufuhr frischen Pulvers, durch Anstossen betätigt.
B = Porzellanschiffchen. L, L' = Zuleitungen, zum Dynamo.
C = Kalktiegel. E, E' = Elektroden aus Klaviersaitendraht.
I = zu schmelzendes Eisenpulver. S, S' = Gummistopfen d. mehrere Asbestschichten geschützt.

Massstab etwa ein Drittel der natürlichen Grösse.

der die geschmolzenen Teilchen aufnahm. Um den Widerstand des Metalls zu erhöhen, war es in einem Hempelschen Stahlmörser gepulvert worden, und der Strom wurde durch dies Pulver hindurchgeschickt. Die Konstruktion dieses Apparates und seine Beschreibung finden sich bei Fig. 5.

Der Versuch wurde folgendermassen durchgeführt:

Nachdem alles an seinem Flecke war, wie es die Abbildung zeigt, wurde die Sprengelsche Pumpe in Gang gesetzt und die beiden Gummistopfen fest eingepresst. Dies brachte jedoch die Elektroden wieder in Unordnung, so dass wieder Luft eingelassen wurde, worauf sie sorgfältig an ihren bestimmten Platz im Kalktiegel eingestellt wurden. Der Apparat wurde nunmehr zum zweiten Male ausgepumpt und dann der Strom eingeschalten. Eine Zeitlang geschah gar nichts, doch schliesslich schmolz bei heftigem Anstossen das Metall. Nun wurde gemäss dem Fortschreiten des Schmelzens mehr und mehr Pulver nachgefüllt. Bei jedem neuen Zuschütten traten glänzende Funken von violetter Farbe auf, denen ein hellrotes Glühen folgte. Durch Nachfüllen von Pulver an den vom geschmolzenen Metall offen gelassenen Spalten wurde das Schmelzen bis zur Erschöpfung des Vorrates fast kontinuierlich fortgesetzt. Die Ausbeute bestand wesentlich in kleinen Kügelchen von Stecknadelkopfgrösse oder ein wenig grösser, die in Nestern von reinem pulvrigen Eisen ruhten. Nur eines der Stückchen war ausreichend gross, dass man es zu einem Versuche in der Zelle benutzen konnte. Nichtsdestoweniger ergab dieses ein Resultat, das mit denen der Proben technischen Eisens so gut übereinstimmte, dass eine Wiederholung unnütz erschien. Die Probe war an allen nicht glattgeschmolzenen Stellen mit Paraffin überzogen worden.

Tabelle 7.

Reines, im Vakuum geschmolzenes Eisen (33).

Verflossene Zeit	Elektromotorische Kraft	Verflossene Zeit	Elektromotorische Kraft
	Volt		Volt
0^h 7^m	0·745	40^h 40^m	0·761
0 9	0·750	41 30	0·759
0 20	0·757	72 10	0·763
0 40	0·760	90 25	0·761

Es ergab also diese Probe ausserordentlich reinen Eisens, das im Vakuum geschmolzen worden war, im wesentlichen das gleiche Potential, wie gute Qualitäten des technischen Materials (0·765 Volt).

Dieses Eisen muss von Kohlenstoff durchaus frei gewesen sein, ebenso von jedem fremden Metall und insbesondere auch von der kleinsten Spur Wasserstoff. Hiernach ist es klar, dass die Verunreinigungen des technischen Eisens nicht gross genug waren, um seine elektromotorische Kraft zu beeinflussen, und dass reines kompaktes Eisen wirklich einen niedrigern Wert ergibt, als das gleiche durch Wasserstoff reduzierte Eisen. Welcher Ursache ist nun dieser Unterschied zuzuschreiben? Rührt die grössere Lösungstension des schwammigen Eisens von in ihm enthaltenen Spuren Wasserstoff her oder von seiner innern Struktur oder von seiner freien Oberfläche?

Die erstgenannte dieser drei möglichen Ursachen für ein ungewöhnlich hohes Potential scheint nicht gerade viel Wahrscheinlichkeit für sich zu haben; nichtsdestoweniger schien sie uns der Prüfung wert, insbesondere auch in Hinsicht auf die später genannten Ergebnisse mit okkludiertem Wasserstoff. Es wurden also verschiedene Proben schwammigen Eisens in ein starkes Porzellanrohr eingeschlossen im Vakuum verschiedene Zeiten lang bei verschiedenen Temperaturen ausgeglüht. Es wurde so festgestellt, dass kurzes Glühen oder Glühen bei tiefer Temperatur viel Gas im Metall belässt, eine Behandlung bei höherer Temperatur und längerer Zeitdauer es aber fast vollständig zu entfernen schien, wobei das Eisen zu einer kompakten Masse zusammensinterte. Solchermassen bei 1160° behandeltes Eisen ergab in Verbindung mit der Zehntelnormalelektrode das gewöhnliche Potential von 0·787 in einigen wenigen Stunden, einen Wert, der selbst in der dritten Dezimale nach 90 Stunden noch unverändert war. Selbst dieses Eisen enthielt jedoch unzweifelhaft noch Spuren von Wasserstoff, wenngleich natürlich viel weniger als das erste.

Dieses Bestehenbleiben des Potentialwertes ist für sich selbst der beste Beweis dafür, dass der Wasserstoff, selbst wenn er vorhanden ist, von dem Elektrolyten so getrennt ist, dass er die Messung der elektromorischen Kraft nicht beeinflusst. Es ist auch unwahrscheinlich, dass eine Spur okkludierten Gases eine dauernde Verschiebung des Potentials über den Wert der reversiblen Eisenelektrode in seinem Sulfat bewirken könnte. Ausführlicher soll diese Angelegenheit im zweiten Abschnitte dieser Arbeit erörtert werden.

Es verbleiben noch zwei andere Hypothesen, die das abnorme Potential des schwammigen Eisens erklären könnten. Es ist sicher, dass bei der beschriebenen Behandlung das „Sintern" des Eisens zunimmt, und seine Oberfläche sich vermindert, und es ist möglich, dass dabei eine Veränderung des Polymerisationsgrades des Eisens und ein Ent-

stehen einer stabilern Modifikation statthat[1]). Jede von diesen beiden Veränderungen würde die elektromotorische Kraft beeinflussen. Eine Methode zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten würde entweder die Bildung kompakten Eisens bei niederer Temperatur oder die von bröckligem, schwammigem Eisen bei hoher Temperatur voraussetzen, und keine dieser Darstellungsweisen lässt sich durchführen. Die erste der Möglichkeiten wurde beinahe durch unsern zuerst genannten Versuch verwirklicht, wo schwammiges Eisen durch grossen Druck kompakt gemacht wurde; die zweite lässt sich vielleicht durch mechanische Verteilung ausführen.

Es ist zu bemerken, dass von den ersten drei Proben, die bei den in Tabelle 3 aufgeführten Versuchen benutzt wurden, die unberührten porösen Stücke ein mittleres Potential von 0·783 ergaben, während die gleichen Stücke nach dem Kaltschweissen durch sehr hohen Druck den fast identischen Wert 0·782 lieferten. Die kaltgeschweissten Stücke waren sehr hart und biegsam und erschienen qualitativ in jeder Hinsicht dem geschmolzenen Eisen (das nur 0·765 Volt ergeben hatte) ähnlich; es ist jedoch nicht gewiss, ob nicht einzelne Teilchen an der Oberfläche ebenso lose hingen wie beim schwammigen Zustande, und dass hieraus das zu hohe Potential sich ergibt. Nun spricht aber allerdings eine Tatsache gegen diese Möglichkeit, die Tatsache nämlich, dass die gepressten Stückchen stetig bis zum maximalen Potential anstiegen und dort eine lange Zeit durch verblieben, was kaum in dem Falle möglich gewesen sein könnte, dass das hohe Potential von einigen wenigen kleinen Teilchen verursacht worden wäre.

Es ist wegen der experimentellen Schwierigkeiten zurzeit unmöglich, endgültig zwischen diesen beiden möglichen Ursachen für den Unterschied des schwammigen von dem kompakten Metall zu entscheiden. Es ist sogar möglich, dass alle drei Ursachen sich übereinander-

---

[1]) Die Theorie der allotropen Modifikationen des Eisens brauchen an dieser Stelle nicht erörtert zu werden. Sie hat so viele Erscheinungen befriedigend erklärt und eine solch weitgehende Brauchbarkeit bewiesen, dass sie von wissenschaftlichen Metallurgen durchgehend angenommen ist. Ihre theoretische Seite vom Standpunkte der Phasenregel aus ist eingehend von Roozeboom (Diese Zeitschr. **34**, 436. 1900) behandelt worden. Ihre metallurgische Verwendung wurde von Baron v. Jüptner in seinem Buche: „Grundzüge der Siderologie" Bd. 2, 1901, gezeigt. Vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2381 (1906). — Dagegen dürfte eine kurze Erklärung der Terminologie hier am Platze sein. Reines Eisen hat zum mindesten zwei woldefinierte Übergangspunkte. Unterhalb 766° beständiges Eisen heisst Alpha-Eisen, zwischen 766° und 895° beständiges heisst Beta-Eisen, und die über 895° entstehende Phase heisst Gamma-Eisen.

lagern; doch neigen wir zu der Annahme, dass die Hauptursache wahrscheinlich der Zustand äusserst feiner Verteilung ist, indem die sehr feinen Teilchen eine höhere elektromotorische Kraft ergeben, als die geschmolzene Masse[1]). Wenn dies zutrifft, so erhält der Fall allergrösstes Interesse wegen der Grösse dieser Wirkung, da sie offenbar einer zehnmal so grossen Löslichkeit der feinsten Teilchen entspricht.

In diesem Zusammenhange lag es nahe, die elektromotorische Kraft von Eisen zu untersuchen, das plötzlich abgekühlt oder abgeschreckt worden war. Auf diese Weise musste es festzustellen sein, ob reines Eisen durch plötzliches Abkühlen in einem Zustande von innerer Struktur erhalten werden konnte, der weniger beständig ist, als der durch langsames Abkühlen sich ergebende, oder nicht.

Vorläufige Versuche, auf die in einem andern Zusammenhang später noch zurückgekommen werden wird, ergaben, dass zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse das Erhitzen und Abkühlen in Abwesenheit jedes fremden Stoffes vor sich gehen musste, der irgendwie auf das Eisen hätte reagieren können; es musste deshalb das Metall in Abwesenheit aller Gase und von Wasser abgeschreckt werden.

Der hierzu benutzte Apparat war nicht kompliziert. Ein starkes Rohr aus Berliner Porzellan wurde in senkrechter Stellung festgeklammert, seine beiden Öffnungen mit wassergekühlten Stopfen nach Hempel verschlossen und in der Mitte durch einen umschliessenden Fletcherbrenner erhitzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Platin-Rhodiumthermoelementes bestimmt. Die Porzellanplatte, auf der die Probestückchen Eisen ruhten, war in der Mitte des Rohres auf der einen Seite an einem Eisendraht auf der andern an einem dünnen Silberdraht aufgehängt. Auf dem untern Hempelschen Stopfen lag eine dicke glatte Eisenplatte; eiskaltes Wasser wurde durch diesen Stopfen strömen gelassen und das ganze untere Ende des Rohres in Eis eingepackt. Nun wurde der Apparat mit einer Sprengelschen Quecksilberpumpe ausgepumpt und nach Fallen des Druckes unter 1 mm das Rohr erhitzt. Zehn Minuten lang wurde die Temperatur oberhalb 1000° gehalten. Der Silberdraht war geschmolzen, und die eine Seite der Porzellanplatte herabgesunken; natürlich war das Eisen aus diesem Gebiete hoher Temperatur auf die eiskalte Eisenplatte herabgefallen. Der Apparat wurde über Nacht abkühlen gelassen, ohne dass nur eine Spur Luft hineindringen konnte.

Als die zwei Eisenstückchen vorher in den Apparat getan worden

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **34**, 45 (1900). — Hulett, Diese Zeitschr. 37, 385 (1901.)

waren, hatten sie eine schwarzgraue Farbe besessen und hatten nur sehr lose aneinander gehangen; als sie jetzt herausgenommen wurden, hafteten sie ganz fest aneinander und hatten hellgraue Farbe, ganz wie in Wasserstoff bei über 700° reduziertes Eisen. Dies veranschaulicht die Wirkung des Sinterns und beweist, dass die ursprüngliche schwarze Farbe des Eisenpulvers nicht von unvollkommener Reduktion herrührt, sondern nur von seinem Verteilungszustande. Eine Fläche der beiden Stücke war flach auf der gekühlten Eisenplatte liegend gefunden worden, und diese wurde in Ferrosulfatlösung eingetaucht und gemessen. Sie ergab nach acht Minuten ein Potential von 0·788, das langsam bis auf 0·805 in einer Stunde anstieg, und dann wieder auf den konstant bleibenden Wert 0·795 herabging.

Bei der Wiederholung des Versuches wurden zwei Verbesserungen getroffen. Aus Sorge, dass etwas Silber verdampft sei und das Eisen verunreinigt habe, wurde der Silberdrahtträger durch eine einfache mechanische Vorrichtung ersetzt, indem die eine Seite der Porzellanplatte durch einen Pfeifenstiel an ihrem Platze gehalten wurde, während an der andern Seite ein Eisendraht befestigt war, der durch ein geschmiertes Loch des Stopfens führte. Durch Ziehen an diesem Drahte konnte das Eisen herabgeworfen werden. Weiterhin wurde für geschwinde und wirksame Abkühlung dadurch Sorge getragen, dass die Grundfläche des Porzellanrohrs, wo die eiserne Kühlplatte sich befand, von aussen mit einem Gemisch von Chloroform und fester Kohlensäure abgekühlt wurde. Für das gründliche Abkühlen der innen befindlichen Eisenplatte wurde einige Zeit verstreichen gelassen. Die Temperatur des porösen Eisens wurde auf diese Weise fast augenblicklich von etwa 1100° auf ungefähr —75° gestürzt. Grosse Mühe machte es, den Wasserdampf auszuschliessen, der sich im kalten Teile des Rohres kondensiert und den Versuch verdorben haben würde. Erreicht wurde dies, indem man viele Stunden lang einen Strom trockenen reinen Wasserstoff durch das Rohr streichen liess.

Möglichst unmittelbar nach dem Herabfallen des porösen Eisens, das dieses Mal in einer Wasserstoffatmosphäre statthatte, wurden die Stücke herausgenommen, in Ferrosulfat getaucht und wie üblich gemessen. Sechs Minuten nach dem Eintauchen betrug das Potential 0·790, nach zwanzig Minuten 0·796 und in einer Stunde 0·798. Nach einem Tage sank es wieder zu dem dauernd konstanten Werte 0·793, der wesentlich identisch mit dem Ergebnis des vorigen Versuches ist. Es liegen diese Werte aber nicht genug oberhalb des gewöhnlichen (0·787) für langsam von derselben hohen Temperatur abgekühltes Eisen

erhaltenen Wertes um den Schluss zu rechtfertigen, dass das plötzliche Abkühlen einen irgendwie erheblichen Unterschied im Potential oder in der innern Struktur bedingt habe.

Es tritt nun die interessante Frage auf, welcher der vielen Werte für das allmählich sich verändernde Potential der Zelle:

$$Fe, \text{ 1-norm. } FeSO_4, \text{ } ^1/_{10}\text{-norm. } KCl, HgCl, Hg$$

den wirklichen Werten der Lösungstension der verschiedenen Eisenformen entspricht. Überlegungen zeigen, dass wahrscheinlich in allen Fällen aus verschiedenen Gründen die schliesslichen hohen Werte anzunehmen sind. Einmal werden diese Werte assymptotisch eingestellt und bleiben dann lange Zeit konstant bestehen. So verblieb z. B. eine Eisenprobe, die nach 16 Stunden ein Potential von 0·793 in der Zelle ergeben hatte, nach Verlauf von 150 Stunden mit 0·792 Volt praktisch unverändert. Weiterhin steigen alle die verschiedenen Eisensorten, wenn sie auch manchmal bei ungewöhnlich niedrigen Werten beginnen, doch schliesslich bis zu ungefähr demselben Punkt. Noch weiter ist es nicht verständlich, dass Eisen sich auf ein über seinen wahren Wert hinausgehendes Potential erheben, und daselbst in einer reversiblen Reaktion, in Gegenwart grosser Überschüsse von Eisen und Ferrosulfat, verbleiben sollte, während es leicht einzusehen ist, dass eine Sauerstoffschicht das Potential zuerst erniedrigen kann. Diese Schlussfolge wird übrigens noch dadurch gestützt, dass man dasselbe Potential von der andern Seite her erreicht, wenn man ein höheres Potential künstlich und vorübergehend an der Metallelektrode mit Hilfe von in das System von aussen gebrachten Wasserstoff herstellt, wie ausführlicher im nächsten Abschnitte dieser Arbeit gezeigt werden wird. Hiernach kann wenig Zweifel bestehen, dass das Potential von bei 1000° reduziertem, porösem Eisen in normalem Ferrosulfat wirklich:

$$0{\cdot}79 - 0{\cdot}612 = 0{\cdot}18 \text{ Volt}$$

ist, wenn man die Zehntelnormalelektrode zu 0·612 und die Normalelektrode zu 0·56 annimmt. Reines im Vakuum geschmolzenes Eisen ergibt einen fast um 0·03 Volt niedrigern Wert oder rund 0·15 Volt. Dieser letztere Wert, der der glatten Oberfläche einer zusammenhängenden Masse entspricht, ist der, den man gewöhnlich als Normalwert ansehen sollte. Selbst dieser ist aber fast um 70 Millivolt grösser, als man für gewöhnlich annimmt. Die Fehler der andern Arbeiten waren wahrscheinlich ungenügende Zeit des Eintauchens und das Vorhandensein von Säure im Elektrolyten, welch beide Bedingungen, wie oben gezeigt wurde, den beobachteten Wert erniedrigen.

II. Abschnitt.

Die elektromotorische Kraft von Eisen mit okkludiertem Wasserstoff.

Die Tatsache, dass Wasserstoff bei Rotglut Eisen glatt durchdringt, und dass das Eisen beim Abkühlen einen Bruchteil dieses Wasserstoffs zurückbehält, wurde schon im Jahre 1866 von Graham entdeckt. Eingehendere Untersuchungen aber dieser und verwandter Probleme sind erst in neuerer Zeit unternommen worden, nachdem ihre Wichtigkeit für die Metallurgie des Metalls erkannt worden war. Wenngleich nun schon viele Abhandlungen über diesen Gegenstand erschienen sind, so ist das Gebiet doch noch keineswegs durchweg geklärt.

Bei dieser Untersuchung richtete sich unsere Aufmerksamkeit zunächst auf das wohlbekannte Aufnahmevermögen des Eisens für Wasserstoff, das man an der reichlichen Entwicklung dieses Gases durch bei niederer Temperatur reduziertes Metall beobachten kann[1]. Aus seinem Oxyd bei 570° reduziertes Eisen stellt, wie bekannt, ein feines Pulver dar, das sich leicht oxydiert und schon nach kurzer Berührung mit Luft eine niedrige elektromotorische Kraft zeigt. Um die freie Energie von solchem Eisen genau zu bestimmen, muss es in Wasserstoff abgekühlt und unmittelbar nach Öffnung des Reduktionsrohrs untersucht werden. Auf diese Weise wurde festgestellt, dass sein Potential nicht wesentlich unterschiedlich von dem des bei 700° reduzierten Eisens ist, und etwa 0·795 Volt gegen die Zehntelnormalelektrode beträgt.

Nichtsdestoweniger entwickelte das Pulver nach dem Eintauchen in Ferrosulfatlösung reichlich Gasblasen, die sich als Wasserstoff erwiesen. Dass dieser Wasserstoff sich nicht in einem ungewöhnlichen Zustande befand, erhellt schon aus der Tatsache, dass er weder das Potential des Eisens beeinflusste, noch das Eisen, in dem er enthalten war, dazu veranlasste, in schwach oxydierenden Lösungen irgend eine ungewöhnliche Reduktionswirkung zu zeigen. Es ist wahrscheinlich, dass der solchermassen festgehaltene Wasserstoff einfach adsorbiert war, wie dasselbe Gas durch Holzkohle ja auch adsorbiert wird.

Dass das Gas in dem Metall auch in einem durchaus andern Zustande bestehen konnte, vermuteten wir auf den ersten Augenblick nicht, doch wurden wir durch die ganz unerwarteten und überraschenden Ergebnisse einiger anderer Versuche zu diesem Schlusse gezwungen.

---

[1] Baxter hat gezeigt, dass bei hoher Temperatur reduziertes reines Eisen nur wenig Wasserstoff okkludiert enthält. Amer. Chem. Journ. **22**, 363 (1899).

Einmal ergaben verschiedene Stücke porösen Eisens, die bei hoher Temperatur reduziert worden und durch langes Stehen an der Luft schwach oxydiert waren, nach Wiedererhitzen in Wasserstoff auf 575° zuerst bei der gewöhnlichen Zellenverbindung einen ganz ausserordentlich hohen Wert, nämlich 0·825. Nach sieben Stunden hatte sich dieser auf 0·810 verringert, und nach fünf Tagen wurde er auf 0·798 konstant, was wesentlich den normalen Wert bedeutet. Eine schwache Andeutung von derartigen abnorm hohen Werten hatte sich bereits bei andern frühern Proben gezeigt, von denen viele kurz nach dem Eintauchen in Ferrosulfatlösung ein schwaches Maximum aufwiesen. Dies zeigte sich selbst bei Proben, die im Vakuum geglüht worden waren. In den zu Beginn dieses Abschnitts erwähnten Fällen erschienen nach einigem Stehen Wasserstoffblasen rings um das Metall, während die elektromotorische Kraft zurückging. Dies schien anzuzeigen, dass die zu grosse elektromotorische Kraft in irgendwelcher Weise mit dem Wasserstoff in Zusammenhang stehe. Nun hat aber Wasserstoff ein niedrigeres, nicht höheres Potential als Eisen. Es ist deshalb klar, dass, wenn diese Anomalie durch den Wasserstoff bedingt wird, diese Verunreinigung in einer unterschiedlichen Form — nicht mehr als adsorbiertes Gas auf der Oberfläche des feinen Pulvers — im Metall bestehen müsste, in einem neuartigen Zustande, eingeschlossen in die weniger offene Struktur des gesinterten Eisens.

Mehr Licht brachte in diese Fragen eine interessante Versuchsreihe, die ergab, dass dieser gelöste aktive Wasserstoff sich auf andere Weise dem Eisen leichter einverleiben liess. Es folge eine kurze Beschreibung dieser Versuche.

Die erste dieser Versuchsreihen wurde anfänglich in der Absicht begonnen, vorläufige Versuche über Veränderung der innern Struktur des Eisens durch geschwindes Abkühlen auszuführen. Das Eisen wurde heiss in Wasser getaucht.

Um Eisen von einer hohen Temperatur plötzlich abzukühlen, ohne dass es sich mit einer schwerlöslichen Oxydschicht bedeckte, war es offenbar nötig, das Erhitzen des Metalls, wie das Einbringen ins Kühlmittel in einer sauerstofffreien Atmosphäre auszuführen.

Zuerst wurde zu diesem Zwecke eine Wasserstoffatmosphäre benutzt. Wie zuvor, wurde ein starkes Rohr aus Berliner Porzellan senkrecht aufgestellt, und seine Mitte mit einem Fletcherschen Brenner erhitzt. Reiner, gründlich gewaschener und getrockneter, elektrolytischer Wasserstoff wurde am obern Ende des Rohres durch einen gekühlten Hempelschen Stopfen eingeleitet (der noch gegen die rasche Wärme-

leitung des erhitzten Wasserstoffs durch einen umgekehrt an einem Eisendraht über der heissen Zone aufgehängten Pfeifenkopf geschützt wurde).

Das Eisen wurde zuerst in einem unglasierten Porzellanschälchen, bei den spätern Versuchen auf einer Scheibe desselben Materials erhitzt. Einfache mechanische Vorrichtungen dienten wie früher dazu, das Eisen geschwind in das auf dem Boden des Rohres befindliche Kühlmittel einfallen zu lassen. Die Temperatur wurde mittels eines Platin—Rhodiumthermoelements nach Le Chatelier gemessen. Als Kühlmittel befand sich auf dem Boden des Rohres kaltes, ausgekochtes Wasser, so dass der Vorgang wirklich nur in einem Abschrecken reinen Eisens unter Ausschluss von Sauerstoff bestand.

Schon die ersten Versuche ergaben interessante Resultate. Bei 800° reduziertes, poröses Eisen wurde von 1000° abgeschreckt. Zwanzig Minuten danach wurde die oberflächlich oxydierte Probe in Ferrosulfat getaucht. Nach einer halben Stunde ergab sie den Wert 0·89 gegen die Zehntelnormalelektrode, statt nur 0·79 wie zuvor. Dieser ausserordentliche Wert war nur vorübergehender Natur, indem die elektromotorische Kraft rasch fiel und nach Verlauf einer Stunde nur mehr 0·825 und nach fünf Stunden 0·803 betrug. Drei andere, zu gleicher Zeit abgeschreckte Stücke ergaben ähnliche Resultate. Weil die elektromotorische Kraft rasch fiel, erschien es möglich, dass eine unmittelbar auf das Eintauchen folgende Ablesung noch höhere Ergebnisse würde erzielen lassen. Es war also eine Wiederholung des Versuchs mit häufigen Ablesungen sehr zu wünschen.

Der zweite Abschreckversuch war eine genaue Wiederholung des ersten. Um das nach diesem Vorgange adhärierende Wasser zu entfernen, wurden die Eisenproben eine oder zwei Minuten lang in Ferrosulfatlösung abgespült, bevor sie in die Zellen kamen, um so eine Verdünnung der in denselben befindlichen Normallösung zu verhüten, in welcher sie gemessen werden sollten. Die Ergebnisse bestätigten diejenigen des ersten Abschreckversuchs, vermehrten diese aber insoweit, als sie zeigten, dass die Geschwindigkeit der Abnahme in der ersten halben Stunde viel kleiner war, als späterhin. Das Potential begann mit etwa 0·9 Volt; nachdem es dreissig Minuten lang fast konstant geblieben war, begann es geschwind zu fallen. Es wurde noch eine Anzahl ähnlicher Abschreckversuche gemacht, von denen die meisten ähnliche Ergebnisse lieferten, und nur wenige keinen Potentialüberschuss erkennen liessen. Typische Beispiele sind in der später folgenden Tabelle 8 unter dem Kopf „Probe 44“ gegeben.

Es wurden weitere Versuche zur Entscheidung der Frage angestellt, ob die Temperatur vor dem Abschrecken einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse ausübe.

Der hierbei benutzte Apparat war derselbe, der zu den vorigen Versuchen diente. Eine Probe wurde von 695° aus abgeschreckt, eine andere von 600°. In beiden Fällen führte das abgeschreckte Eisen zu einem Maximum der elektromotorischen Kraft, das weniger auffällig über dem Normalwert lag, indem die erstgenannte Probe 0·87 Volt und die zweite 0·82 Volt erreichte, welche Potentiale sich, wie ja meist, im Verlaufe eines halben Tages auf den Normalwert 0·795 verringerten. Diese Versuche erwiesen, dass die abnorm hohe elektromotorische Kraft direkt abhängig von der Temperatur vor dem Abschrecken ist, indem eine höhere Temperatur einen grössern Wert lieferte. Sie vervollständigten den Beweis dafür, dass das Gammaeisen (die bei hoher Temperatur beständige Phase des Eisens) mit den abnorm hohen Werten nichts zu tun hat, weil das letztgenannte Abschrecken bei einer unter dem bekannten Übergangspunkte liegenden Temperatur erfolgt war. Man wird sich in diesem Zusammenhang daran erinnern, dass reines von 1000° auf einer kalten Eisenplatte abgeschrecktes Eisen normale Werte der elektromotorischen Kraft ergab.

Der nächste Versuch, der angestellt wurde, war, das abgeschreckte Eisen in Wasserstoff wieder zu erhitzen, um festzustellen, ob es zu seinem normalen Zustande zurückkehren würde oder nicht. Zwei Stücke dieses selben abgeschreckten Eisens wurden mit Alkohol und Äther gründlich getrocknet und drei Tage danach in Wasserstoff eine Stunde lang wieder erhitzt (die höchste hierbei erreichte Temperatur war schwache Rotglut) und dann langsam abgekühlt.

Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind zusammen mit denen für das wie vorstehend beschrieben abgeschreckte Eisen, in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt.

Es ist auf den ersten Blick deutlich, dass die Proben 45 und 46 zum zweiten Male den Zustand annahmen, in dem sie sich vor dem Abschrecken befunden hatten — wie auch zu erwarten war. Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass das wiedererhitzte Eisen wesentlich zu seinem Ausgangszustande zurückkehrt.

Nach diesen Versuchen war es klar, dass mit dem Eisen irgend etwas, sei es chemisch oder physikalisch, während seines Erhitzens und Falles in das Wasser vor sich gegangen war, was zur Entstehung des abnormen Potentials Veranlassung gab. Zwei Ursachen sind möglich, die diesen interessanten Ergebnissen zugrunde liegen können.

Tabelle 8.

Einfluss des Wiedererhitzens von zusammengeschweisstem Eisen.

Nach dem Eintauchen verstrichene Zeit	Probe 44. Abgeschreckt, nicht wiedererhitzt		Probe 45. Wieder-erhitztes Eisen	Probe 46. Wieder-erhitztes Eisen
	Frisch	Der Luft ausgesetzt		
	Volt	Volt	Volt	Volt
$0^h\ 3^m$	0·880	0·79	0·796	0·794
0 11	0·910	0·80	0·800	0·801
0 20	0·906	0·90	0·800	0·804
0 45	0·890	0·89	0·797	0·804
2	0·810	0·81	0·797	0·803
4	0·797	0·80	0·797	0·802

Entweder kann das plötzliche Abkühlen das Eisen eine unbeständige allotrope Form haben annehmen lassen, die eine höhere elektromotorische Kraft aufweist, oder aber man muss den okkludierten Wasserstoff für den Unterschied verantwortlich machen. Die erste dieser Erklärungen wurde durch den bereits beschriebenen Versuch widerlegt, Eisen im Vakuum auf einer kalten Eisenplatte abkühlen zu lassen. Es verbleibt also nur mehr die zweite Erklärung, und offenbar hing die Erscheinung mit der Okklusion des Wasserstoffs zusammen.

Nun wurde es interessant, zu erfahren, ob dieser Wasserstoff aus dem Gas stammte oder vom Wasser im Augenblick des Abschreckens entwickelt wurde. Dies war leicht durch einen Versuch zu entscheiden, bei dem das Metall in einer Atmosphäre von Stickstoff erhitzt und abgeschreckt wurde. Der Abschreckapparat war genau der gleiche, der uns zu unsern bisherigen Versuchen gedient hatte. Der Stickstoff wurde nach Wanklyns Methode dargestellt, indem Luft durch wässeriges Ammoniak getrieben, und die ammoniakhaltige Luft über heisse Kupfergaze geleitet wurde, worauf man den Stickstoff in üblicher Weise reinigt. Aller bei dem Apparat zur Verwendung kommende Gummi war in kaustischer Lauge ausgekocht und auf der Innenseite mit halbfestem Paraffin überzogen worden. In diesem Apparat wurde eine typische Probe porösen Eisens zwölf Minuten lang in Stickstoff auf eine Temperatur von 1040° erhitzt und dann in Eiswasser abgeschreckt. Von den zwei solchermassen abgeschreckten Stücken wurde eins fünf Minuten nach dem Abschrecken in Ferrosulfatlösung eingetaucht, während das andere gründlich mit Alkohol und Äther getrocknet und in eine Zelle zur Messung am folgenden Tage getan wurde.

Die Ergebnisse stimmten allgemein mit denjenigen überein, die

schon beim Abschrecken in der Wasserstoffatmosphäre erhalten worden waren. Sie wichen nur in zwei Hinsichten ab. Das Maximum der elektromotorischen Kraft lag um 0·03 Volt höher, als bei jeder andern bislang untersuchten, indem es bis 0·94 Volt anstieg, und dann wurde diese hohe elektromotorische Kraft eine viel längere Zeitlang beibehalten. Dies sind jedoch nur Unterschiede des Grades, und da die andern Ergebnisse untereinander auch Abweichungen zeigten, wenn auch von geringerer Grösse, so kann man den höhern Wert einfach günstigern Versuchsbedingungen zuschreiben.

Konnte etwa die Bildung von Eisennitrid irgendwie in diesem Falle das hohe Potential bedingt haben? Die Überlegung entschied diese Frage sofort im negativen Sinne. Eisennitrid bildet sich nur bei niedern Temperaturen und zersetzt sich selbst in einem Ammoniakstrome bei höhern Temperaturen; „freier Stickstoff vermag sich nicht mit Eisen zu verbinden, selbst wenn das letztere in Stickstoff reduziert wird, und die Bildung von Nitrid ist an die Berührung naszierenden Stickstoffs mit Eisen gebunden[1].“ Weiter beginnt das Nitrid sich in einem Stickstoffstrome bei 600° zu zersetzen, und das Nitrid Fe_2N ist eine exotherme Verbindung. Hiernach hat es wahrscheinlich eine niedrigere elektromotorische Kraft als Eisen[2], und nicht eine höhere, so dass das Nitrid ganz ausser Frage kommt.

Beim Stehen in Ferrosulfatlösung entwickelte das abgeschreckte Eisen eine merkliche Menge Gas, das durch Explodierenlassen mit Sauerstoff in einem Mikroeudiometer als Wasserstoff nachgewiesen wurde.

In Anbetracht dieser Tatsache und der, dass das in Stickstoff abgeschreckte Eisen dasselbe hohe Potential ergab, wie das in Wasserstoff abgeschreckte, kann kein Zweifel bestehen, dass die Hauptmenge des okkludierten Wasserstoffs aus dem Wasser im Augenblick des Abschreckens entstanden sein muss. Es muss sich etwas von dem Eisen oxydiert haben, und der entstehende naszierende Wasserstoff muss sich in seinem aktiven Zustande im Eisen aufgelöst haben. Es erschien für die beobachtete ungewöhnliche Potentialhöhe keine andere Erklärung möglich.

Andere auf diesem Gebiete arbeitenden Forscher (z. B. Heyn[3]), welcher fand, dass in von über 730° in einer Wasserstoffatmosphäre

---

[1]) Stahlschmidt, Pogg. Ann. **125**, 37 (1865).

[2]) Wenn wir bei Reaktionen dieser Art die gesamte Energieänderung als näherungsweisen Massstab für die Änderung der freien Energie annehmen.

[3]) Stahl und Eisen **20**, 837 (1900). Siehe auch Roberts-Austen, Fifth report of the Alloys Research Committee, Proc. Inst. Mech. Engin. 1899, 35

abgeschrecktem Eisen Wasserstoff enthalten ist) haben meist angenommen, dass die okkludierte Verunreinigung aus dem Gas und nicht aus dem Wasser aufgenommen worden sei, doch beweisen unsere Versuche einwandfrei, dass das Wasser die Quelle für den grössern Teil dieses Wasserstoffs darstellt.

Die Entdeckung, dass in diesem Falle naszierender Wasserstoff besser durch Eisen absorbiert wird, als der gasförmige Stoff, erinnerte uns sofort an die wohlbekannte Absorption des leichten Elements durch als Kathode in saurer Lösung befindliche Metalle. Cailletet[1]) und Johnson[2]) zeigten im Jahre 1875, dass Eisen bei gewöhnlicher Temperatur an ihm ausgeschiedenen elektrolytischen Wasserstoff aufzunehmen vermag, während der gewöhnliche gasförmige Wasserstoff ohne Wirkung ist. Johnsons Arbeit war besonders interessant. Er verwandte das Eisen in Gestalt weichen Drahtes, und seine einfache Untersuchungsmethodik auf Wasserstoff bestand darin, den Draht durch Hinundherbiegen auf seine Sprödigkeit zu prüfen, da er die interessante Tatsache entdeckt hatte, dass Wasserstoff dem vorher weichen und schmiegsamen Eisen diese Eigenschaft verlieh. Eintauchen des Drahtes in Säuren, die mit ihm unter Bildung von Wasserstoff reagieren, macht den Draht sofort spröde. Auch sah man eine frische Bruchfläche beim Benetzen mit Wasser schäumen. Einsetzen des Drahtes als Kathode in neutrale, saure oder alkalische Lösungen hatte dieselben Wirkungen, doch blieben eiserne Anoden selbst in saurer Lösung unangegriffen. Andere Drähte wurden in eine mit Wasser gefüllte Flasche getan, durch die heftig Wasserstoff durchgetrieben wurde, ohne dass nur die Spur einer Absorption merklich geworden wäre.

Eine andere interessante Untersuchung, die zu ähnlichen Ergebnissen führte, wurde von Bellati und Lussana[3]) ausgeführt. Ein Barometer wurde oben durch eine Eisenplatte verschlossen, und durch Aufkitten eines Glasringes eine elektrolytische Zelle hergestellt, in der Wasserstoff an der Eisenplatte entwickelt wurde; das Quecksilber sank sofort, da Wasserstoff durch die Eisenplatte hindurch in das Barometervakuum hineindiffundierte. Diese Arbeit wurde später von Shields[4]) bestätigt und erweitert.

---

[1]) Compt. rend. **80**, 319 (1875).

[2]) Proc. Roy. Soc. Lond. **23**, 168 (1875).

[3]) Diese Zeitschr. **7**, 229 (1891).

[4]) Chem. News **65**, 195 (1892). Weitere Diskussionen dieser Angelegenheit finden sich in den später zitierten Arbeiten. Siehe auch Hoitsema, Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895); Winkelmann, Drud. Ann. **8**, 388 (1902) und Richardson, Nicholl

Im Hinblick auf diese Erscheinungen wurde es sehr interessant, festzustellen, ob der in kathodisches Eisen aus der Lösung eingetretene Wasserstoff das Potential einer normalen Zelle auf 0·93 zu erhöhen vermag, was ja an schwammigem, in Stickstoff abgeschrecktem Eisen beobachtet worden war. Shields hatte bereits beobachtet, dass dieser okkludierte Wasserstoff die elektromotorische Kraft des Eisens über den normalen Wert erhöhte, hatte jedoch das Maximum noch nicht gemessen.

Dieser Punkt war leicht zu untersuchen. Um befriedigendes Beweismaterial zu erhalten, muss man natürlich Eisen allein als Kathode eintauchen, d. h. der Platindraht, der es trug, musste über der Flüssigkeit bleiben. Vorläufige Versuche lehrten, dass in der Tat ein grosses Überpotential auftritt, dieses aber mit sehr grosser Geschwindigkeit wieder abnimmt. Schwammiges Eisen, das als Kathode eines starken Stromes eine Stunde lang in saurer Lösung geschalten gewesen war, wurde geschwind mit Ferrosulfat abgespült und so schnell wie möglich gemessen. Eine halbe Minute nach dem Eintauchen war sie auf 0·822 Volt gesunken, vier Minuten später auf 0·800, und nach einer Stunde war sie konstant auf 0·790. Offenbar war dieser Wasserstoff nur sehr oberflächlich abgelagert, so dass die Hauptmenge von ihm entwich, bevor die Messung möglich war. Längeres Verweilen als Kathode könnte grössere Wirkung haben. Doch wurden auffallendere Ergebnisse mit elektrolytischem Eisen erhalten, das aus einer neutralen Lösung mit so grosser Stromdichte niedergeschlagen wurde, dass ausser dem Eisen auch Wasserstoff abgeschieden wurde. Eine Probe solchen Eisens (Probe 48), die drei Sekunden nach Ausschalten des Stroms gemessen wurde, ergab ein Potential von 0·93, was dem bei abgeschrecktem Eisen beobachteten Werte gleich ist. In einer Minute war es auf 0·85 Volt gesunken, aber noch nach einer Stunde zeigte es 0·83 Volt und sank erst nach einigen Tagen auf den etwa normalen Wert 0·798.

Es ist also klar, dass — soweit Potentialmessungen zeigen können — der mit Hilfe der elektrischen Energie in das Eisen getriebene Wasserstoff sich wesentlich ähnlich dem beim Abschreckvorgange adsorbierten verhält, obwohl dieser letztere Vorgang ganz besonders günstig für die Okklusion zu sein scheint. Wahrscheinlich lässt die Einwirkung des noch rotglühenden Innern auf den durch die äussere Schicht des porösen

und Parnell, Phil. Mag. [6] 8, 1 (1904). St. Schmidt hält die Annahme eines Zerfalls des Wasserstoffmoleküls für unnötig und ungerechtfertigt (Drud. Ann. 13, 747. 1904).

Metalls entwickelten Dampf den naszierenden Wasserstoff bei einer ganz besonders für die Okklusion günstigen Temperatur in das Eisen eindringen.

Es ist die Bemerkung interessant, dass auch ohne äussere elektrische Hilfe Wasserstoff in dieser aktiven Form von Eisen in sauren Lösungen aufgenommen werden kann. Beim Eintauchen des Metalls in eine saure Lösung von Ferrosulfat entwickelt sich natürlich Wasserstoff, und das Potential des Eisens vermindert sich, solange es sich in der Säure befindet, um ganze zwei Dezivolt, — offenbar wegen der Gasschicht — da Wasserstoffgas ein niedrigeres Potential hat, als Eisen. Aber neben dieser oberflächlichen Wirkung tritt noch eine tiefergehende ein, wie leicht zu zeigen ist.

Wenn man dieses Eisen geschwind in eine neutrale Ferrosulfatlösung überträgt und sofort misst, so stellt sich heraus, dass sein Potential oberhalb des normalen Wertes liegt — die übliche Zelle liess oft 0·83 an Stelle von 0·78 oder 0·79 ablesen. Nach einigen Stunden sinkt er, wie gewöhnlich auf den normalen Stand herab, wobei sich Bläschen von Wasserstoffgas entwickeln. Das Eisen allein könnte natürlich nicht den aktiven Wasserstoff, den es absorbiert, bis zu einer Konzentration steigern, die eine seiner eigenen gleiche (0·79 gegenüber der Zehntelnormalelektrode) elektromotorische Kraft zu bedingen vermag, doch wird mit Hilfe des osmotischen Druckes des Wasserstoffions mehr Wasserstoff hineingedrückt. Dieser Überschuss zeigt sein Potential und verwandelt sich, wenn die Säure rings verschwunden ist, zu Wasserstoffgas. Eine nur zehnfache Veränderung der Konzentration des Wasserstoffions würde erwartungsgemäss eine Potentialveränderung von fast 0·06 Volt bedingen, während die beobachtete Wirkung bei weitem nicht so gross ist. Mit andern Worten kann man sagen, dass der vom Eisen in saurer Lösung aufgenommene Wasserstoff sich mit naszierendem Wasserstoff im Gleichgewicht befindet und deshalb ein hohes chemisches Potential aufweist.

Bei der Ausführung der Abschreckversuche wurde gefunden, dass mit aktivem Wasserstoff beladenes Eisen diese seine Verunreinigung viel rascher verliert, wenn man es in Ferrosulfat eintaucht, als wenn man es in Wasser eintaucht oder an der Luft bewahrt. Diese interessante Tatsache schien sorgfältiger Untersuchung würdig, weil sie vielleicht Licht in die merkwürdige Okklusion bringen könnte. Infolgedessen wurde die folgende Reihe von Versuchen mit sechs Stücken Eisen angestellt, die alle auf einmal unter durchaus gleichen Bedingungen abgeschreckt worden waren.

Nr. 51 wurde in Ferrosulfat eingetaucht und unmittelbar nach dem Abschrecken gemessen. Seine elektromotorische Kraft setzte bei etwa 0·8 Volt ein, erreichte nach einigen Minuten mit 0·91 Volt ein Maximum und fiel dann, wie ja immer langsam ab, indem sie nach einer halben Stunde 0·90 Volt und nach vier Stunden 0·793 Volt betrug.

Nr. 52 wurde vor der Messung eine Stunde und zwanzig Minuten lang in dem Wasser belassen, in dem es abgekühlt worden war. Während hier die elektromotorische Kraft ihr Maximum von 0·90 Volt nach 26 Minuten erreichte, war Nr. 51 schon anderthalb Stunden früher auf diesem Punkte gewesen.

Auch Nr. 53 wurde im Wasser belassen, und zwar erst nach zwei Stunden und vierzig Minuten gemessen. Zu der Zeit, da es seinen höchsten Wert der elektromotorischen Kraft mit 0·91 Volt erreichte, war Nr. 51 bereits auf 0·803 Volt herabgesunken.

Nr. 54 wurde 26 Stunden lang im Wasser belassen und dann in Ferrosulfatlösung getaucht. Es verhielt sich nur wenig unterschiedlich zu Nr. 53, doch lag sein Maximum niedriger, nämlich bei nur 0·85 Volt. Schon bevor es eingetaucht wurde, hatten alle die vorhergehenden Versuchsstücke ihren konstanten Wert 0·795 angenommen.

Nr. 55 wurde unmittelbar nach dem Abschrecken gründlich mit Alkohol und Äther getrocknet und in einem Exsikkator ebenso lange wie Nr. 54 (26 Stunden) aufbewahrt, bevor es zur Messung gelangte. Diese Probe begann mit 0·79 Volt, stieg regelmässig innerhalb zweier Stunden bis auf 0·88 Volt und ging nach vierundzwanzig Stunden wieder auf den Wert 0·80 Volt herunter.

Nr. 56 wurde ebenfalls unmittelbar nach dem Abschrecken gründlich getrocknet und nach 73 Stunden gemessen, wobei es ein ähnliches, doch weniger ausgeprägtes Maximum bei 0·85 Volt zeigte.

Die ganze Versuchsreihe wurde dann wiederholt, wobei wesentlich die gleichen Ergebnisse gefunden wurden.

Ein Vergleich der verschiedenen Ergebnisse dieser Versuchsreihe lehrt, dass blosses Aussetzen an die Luft nur langsam die vom Abschrecken herrührende elektromotorische Kraft verringert, dass in reinem Wasser diese Verringerung ein wenig geschwinder verläuft, als in der Luft, während durch Eintauchen in Ferrosulfatlösung das Gleichgewicht sich schnell einstellt. Die typischern dieser Versuche sind zusammen mit einigen frühern in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Nun wurde die Frage interessant, ob auch jeder beliebige andere Elektrolyt die Einstellung des Gleichgewichts derartig geschwind geschehen lassen würde, wie das Ferrosulfat. In leicht auszuführender

Variation der vorstehenden Versuchsreihe wurde als typischer Elektrolyt eine normale Lösung von Kaliumsulfat benutzt. Kurzes Eintauchen in diese Lösung schien keine andere Wirkung in bezug auf das Entladen des Wasserstoffs als das Wasser zu haben, doch ergab langes Eintauchen eine kleine Differenz zugunsten des Elektrolyten. Nichts-

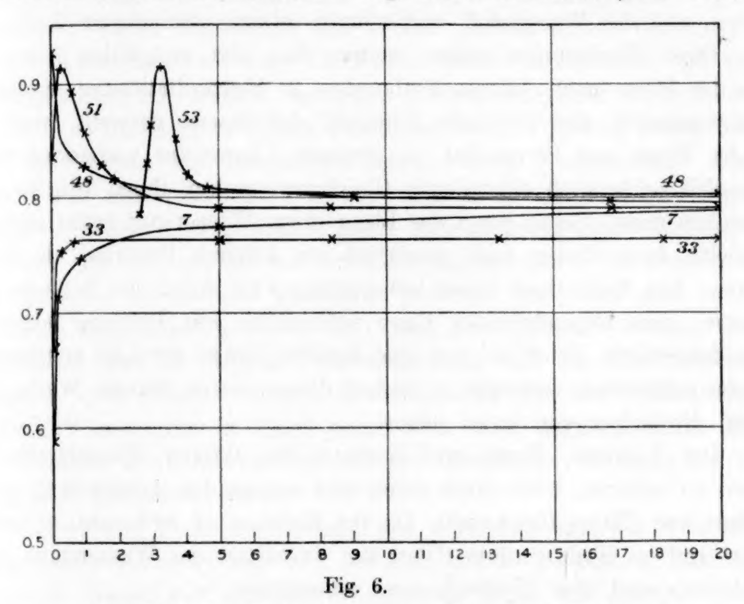


Fig. 6.

Potentialveränderungen von Eisenelektroden.

Als Ordinaten sind die Potentiale der Eisenelektroden in normalem Ferrosulfat gegen eine zehntelnormale Kalomelelektrode aufgetragen Als Abszissen ist die Zeit in Stunden aufgetragen.

Von diesen Kurven ist typisch:

Nr. 7 für der Luft ausgesetzt gewesenes, poröses Eisen.
Nr. 33 für reines, geschmolzenes Eisen.
Nr. 43 für poröses Eisen, das Kathode gewesen war.
Nr. 51 für in Wasser abgeschrecktes, poröses Eisen.
Nr. 53 für dasselbe nach 2- und 2—3 stündigem Aussetzen an der Luft.

destoweniger war aber die Geschwindigkeit so viel geringer, als die am Ferrosulfat beobachtete, dass ein ganz anderer Reaktionsmechanismus vorliegen muss.

Man kann die Annahme machen, dass das Fortschreiten der Gasentwicklung in Ferrosulfat folgendermassen statthabe: Der aktive Wasserstoff, der ja ein höheres Potential hat, als Eisen, veranlasst die Ausscheidung von Metall aus dem Ferrosulfat, und die dadurch entstandene Säure greift diese Abscheidung oder ein zunächst liegendes Stück Me-

tall an. Ohne das Dazwischentreten des Eisens als Überträger scheint der Wasserstoff Schwierigkeiten zu haben, von seinem okkludierten in den freien gasförmigen Zustand überzugehen. Wenn man das Ferrosulfat durch einen Elektrolyten ersetzt, dessen Kation nicht so leicht zu entladen ist, so kann die Reaktion nebst der Ablagerung nicht statthaben, und der Wasserstoff verbleibt in seinem okkludierten Zustande.

Diese Erwägungen zeigen weiter, dass das endgültige Potential, das das Eisen nach langem Eintauchen in Ferrosulfatlösung annimmt, wahrscheinlich das wirkliche Potential des Eisens darstellt, weil da beide, Eisen und Ferrosulfat, in grossem Überschuss vorhanden sind, das sich schliesslich einstellende Gleichgewicht nur ihnen beiden entsprechen muss. Selbst wenn das Eisen etwas Wasserstoff gelöst zurückbehielte, kann dieser doch unmöglich ein höheres Potential als Eisen haben. Die Richtigkeit dieser Behauptung wird durch die Tatsache erwiesen, dass abgeschrecktes Eisen schliesslich ein Potential einstellt, was demjenigen gleich ist, was eine ähnliche, lange der Luft ausgesetzte Probe schliesslich annimmt — indem die eine sich diesem Werte von oben, die andere von unten nähert.

Der Versuch, Natur und Zustand des aktiven Wasserstoffs im Eisen zu erklären, wird durch einen sehr anregenden Abschnitt in einer Arbeit von Thos. Graham[1]), On the Relation of hydrogen to palladium and on Hydrogenium (Über das Verhältnis des Wasserstoffs zum Palladium und über Hydrogenium) unterstützt.

„The chemical properties of hydrogenium[2]) also distinguish it from ordinary hydrogen. The palladium alloy precipitates mercury and calomel from a solution of the chloride of mercury without any disengagement of hydrogen; that is, hydrogenium decomposes chloride of mercury, while hydrogen does not ..... Hydrogenium (associated with palladium) unites with chlorine and iodine in the dark, converts red prussiate of potash into yellow prussiate, and has considerable deoxydizing powers. It appears to be the active form of hydrogen as ozone is of oxygen".

[„Die chemischen Eigenschaften des Hydrogeniums[2]) unterscheiden es auch vom gewöhnlichen Wasserstoff. Die Palladiumverbindung fällt aus einer Lösung von Quecksilberchlorid, Quecksilber und Kalomel ohne jede Wasserstoffentwicklung aus; d. h. Hydrogenium zersetzt Quecksilberchlorid, während Wasserstoff dies nicht tut .... Hydrogenium (mit Palladium verbunden) verbindet sich mit Chlor und Jod im Dunkeln,

[1]) Proc. Roy. Soc. Lond. **17**, 219 (1869); Collected papers S. 290—299; Pogg. Ann. **138**, 49 (1869).

[2]) Hydrogenium = Wasserstoff in einem Metall.

verwandelt rotes Kaliumferricyanid in gelbes Ferrosalz und hat erhebliche reduzierende Eigenschaften. Es scheint die aktive Form des Wasserstoffs darzustellen, wie Ozon es für Sauerstoff ist.]

Von diesen chemischen Proben war eine leicht für in Eisen enthaltenen Wasserstoff auszuführen. Es wurde gefunden, dass sorgfältig gereinigter reiner Eisendraht und ebenso poröses Eisen, das ein Jahr lang in der reinen Luft eines Exsikkators aufbewahrt worden war, keine merkbare Neigung zeigten, neutrales Kaliumferricyanid zu reduzieren. Selbst nach fünftägigem Stehen des Eisens in einer Lösung dieses Salzes gab die Lösung mit Ferrichlorid noch keinen Niederschlag. Dieses Eisen war also praktisch frei von aktivem Wasserstoff. Anderseits zeigte aber frisch dargestelltes Eisen eine ausgesprochene Reduktionstendenz, und noch grösser war diese Neigung bei Eisen, das abgeschreckt worden oder als Kathode geschalten gewesen war (oder auch einfach in Säure eingetaucht gewesen war) nach gründlichem Waschen. Diese Ergebnisse sind in völliger Übereinstimmung mit den Potentialbestimmungen und liefern weiteres Beweismaterial für das Vorhandensein aktiven Wasserstoffs in frisch reduziertem oder abgeschrecktem Eisen und besagen seine Abwesenheit auf der Oberfläche von lange der Luft ausgesetzt gewesenem Eisen.

In welcher Form könnte man nun vermuten, dass der Wasserstoff da bestehe? Ramsay war wohl der erste, der die Vermutung aussprach, dass der Wasserstoff dissociiere, wenn er durch ein erhitztes Metall oder durch die metallische Kathode in saurer Lösung durchgehe[1]). Unsere Erfahrungen stützen diese Hypothese und scheinen eine andere Erklärung nicht zuzulassen. Nur in einer Hinsicht scheint Ramsays Ansicht fraglich, in der Annahme nämlich, dass das dissociierte Gas ionisiert sei[2]). In neuerer Zeit ist das Wort Ion in so mannigfachem Sinne benutzt worden, dass sich in seine Definition eine unerfreuliche Unbestimmtheit eingeschlichen hat; doch scheint der Gedanke der Ionisation wenigstens immer mit dem Vorhandensein elektrischer Ladungen verknüpft zu sein. Nun scheint im vorliegenden Falle eine Notwendigkeit für die Annahme einer elektrischen Ladung des okkludierten Wasserstoffatoms nicht zu bestehen; es wäre auch schwer einzusehen, wie eine Ladung in Mitte eines solch guten Leiters wie Eisen bestehen bleiben könnte. Uns kommt es wahrscheinlicher vor, dass der Wasserstoff sich vielmehr im Zustande des naszierenden Wasserstoffs befindet, schon frei von den positiven Ladungen, die seine Ionisation in wässeriger

[1]) Sir William Ramsay, Phil. Mag. (5) **38**, 206 (1894).

[2]) Ramsay, Modern Chemistry, II, 31, Lond. Dent, 1904.

Lösung bedingt hatten, aber noch nicht zur Form des Wasserstoffgases verdichtet. Es möchte den Anschein haben, dass Eisen von kleinen Höhlungen durchsetzt ist, in die lediglich diese dissociierte Form des Wasserstoffs einzudringen vermag, und dass bei allen Gelegenheiten, wo das Element naszierend frei wird, die Gelegenheit zur Aufnahme gegeben ist. In der Ausdrucksweise der Atomhypothese scheint der okkludierte aktive Wasserstoff ein atomiger, nicht aber ionisierter Wasserstoff zu sein, der in seinen Eigenschaften sehr unterschiedlich von dem molekularen Wasserstoff ist, der durch das feine, bei niedriger Temperatur reduzierte Eisenpulver adsorbiert wird.

Zum Schluss ist es uns ein Vergnügen, der Carnegie-Institution zu Washington unsern Dank für die generöse pekuniäre Unterstützung dieser Untersuchung auszusprechen.

Zusammenfassung für den ersten Teil.

1. Es wurde eine schnelle und bequeme Methodik zur Darstellung von Eisen angegeben, das ausser Wasserstoff keine Unreinigkeit enthielt.

2. Es wurde das Potential dieses schwammigen Eisens gemessen und gefunden, dass es zuerst sehr durch ein voraufgegangenes Aussetzen an die Luft beeinflusst wird. Durch langes Eintauchen in Ferrosulfatlösung wurde ein konstanter und vertrauenswürdiger Wert erzielt.

3. Selbst der enorme Druck von etwa 350000 kg pro Quadratzentimeter bedingte für diesen Wert keine merkliche dauernde Änderung, obwohl die Massen durchaus kalt zusammengeschweisst wurden. Zusammen mit den Ergebnissen von Spring stimmt diese Tatsache, wie gezeigt wurde, zu der Hypothese von den kompressiblen Atomen.

4. Messungen der Veränderung der freien Energie von Eisen — an einem Drahte während eines Zuges, der ausreichte, ihn zu zerreissen — ergaben, dass diese Veränderung sehr klein sein muss. Es wurde auf die bedauerlichen Fehler früherer Arbeiten über diesen Gegenstand aufmerksam gemacht.

5. Es wurde gefunden, dass bei niederer Temperatur reduziertes Eisen eine um mindestens 0·02 Volt höhere elektromotorische Kraft ergibt, als geschmolzenes Eisen. Wenn man annimmt, dass die Kalomelnormalelektrode Einzelpotential von 0·56 Volt hat, so hat reines kompaktes Eisen ein Einzelpotential von 0·15 Volt, und schwammiges oder poröses Eisen ein solches von etwa 0·17 bis 0·18 Volt. Das erstere (0·15 Volt) wurde als Normalwert angenommen. Es wurde darauf hingewiesen, dass die viel niedrigern Ergebnisse anderer Forscher wahr-

scheinlich auf das Sauersein ihrer Lösungen und auf ungenügendes Warten auf die Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen sind.

6. Durch plötzliches Abkühlen von einer hohen Temperatur wurden diese Werte nicht wesentlich beeinflusst.

7. Es wurden versuchsweise Spekulationen über die Beziehungen dieser Tatsachen zur Struktur, dem Binnendrucke und der Löslichkeit von Eisen erörtert. Der Potentialunterschied der verschiedenen Eisenformen lässt sich wahrscheinlich wenn auch nicht sicher den verschiedenen Grössen ihrer einzelnen Teilchen zuschreiben.

Zusammenfassung für den zweiten Teil.

8. Es wurde gefunden, dass feinpulvriges, bei niederer Temperatur reduziertes Eisen Wasserstoff aufnehmen konnte, ohne dass die elektromotorische Kraft des Metalls dadurch beeinflusst wurde. Wenn das Metall von Wasserstoff völlig bedeckt wird, vermindert sich die elektromotorische Kraft. Es ist wahrscheinlich, dass solchermassen festgehaltener Wasserstoff nur adsorbiert ist oder als molekularer Wasserstoff festgehalten wird.

9. Ferner wurde gefunden, dass Eisen beim Abschrecken in Wasser — gleichgültig ob in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre — Wasserstoff in einer aktiven Form aufnimmt, die das einzelne Potential um 0·15 Volt erhöht. Dieser Wasserstoff wird in Ferrosulfatlösung geschwind ausgetrieben, in Wasser und Kaliumsulfatlösung dagegen sehr langsam, wobei das Potential auf seinen Normalwert zurückkehrt. Das dabei entwickelte Gas wurde als Wasserstoff identifiziert.

10. Eine kleine Menge Wasserstoff in dieser aktiven Form kann auch aus heissem Wasserstoffgas aufgenommen werden.

11. Der solchermassen von Eisen okkludierte aktive Wasserstoff scheint in jeder Hinsicht demjenigen gleich zu sein, den Eisen in Gegenwart naszierenden Wasserstoffs aufnimmt, gleichgültig, ob dieser auf chemischem oder elektrolytischem Wege bereitet wurde.

12. Es wurde darauf hingewiesen, dass die einleuchtendste Erklärung dieser Tatsachen die Vermutung ist, dass der aktive gelöste Wasserstoff zwar dissociiert, aber nicht ionisiert ist.

Die Untersuchung soll in naher Zukunft fortgesetzt werden.

Erstarrungserscheinungen an anorganischen Salzen und Salzgemischen. II.

Erstarrung von Salzgemischen und ihre thermischen Eigenschaften.

Von

W. Plato.

(Mit 11 Figuren im Text.)

Die folgende Arbeit behandelt im Anschluss an den ersten Teil[1]), der sich mit reinen Salzen beschäftigt, die Erstarrungserscheinungen einer Anzahl von Salzgemischen. Es wurden deren Schmelzdiagramme zuverlässig festgelegt, die thermischen Beziehungen soweit wie möglich abgeleitet und die von O. Ruff[2]) früher mit dem Verfasser gefundenen Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung eutektischer Mischungen anorganischer Salzpaare eingehender studiert.

Die für diese Untersuchungen in Frage kommende Anzahl von Gemischen ist an sich beschränkt, da einerseits die Salze ausscheiden, welche sich, wie viele Bromide, Jodide und Nitrate, nicht unzersetzt schmelzen lassen, anderseits die, welche nur eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden. Ausserdem bedingt die angewandte genaue Arbeitsmethode natürlich ein entsprechend langsameres Vordringen auf diesem Gebiete, dass zunächst nur wenige Salzgemische beobachtet werden konnten.

In dem ersten Teile wurde gezeigt, dass die angewandte Art der Abkühlung — durch gleichmässige langsame Abnahme der Wärmezufuhr — eine wesentlich andere Form der Erstarrungskurven reiner Salze bedingt, als die sonst übliche, bei der die Abkühlung durch ganze oder teilweise Wärmeentziehung hervorgerufen wird. Sie ist zumeist dadurch bedingt, dass die Geschwindigkeit der Abkühlung vor und nach der Erstarrung unabhängig von der Natur des Salzes graphisch innerhalb eines grössern Temperaturintervalls eine gerade Linie darstellt. Bei der Abkühlung von Salzgemischen treten ganz ähnliche Unterschiede auf, die im folgenden zunächst erörtert werden sollen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 721 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2357 (1903).

Einzelabkühlungskurven.

Solange es sich um Salzgemische handelt, die in festem Zustande nicht ineinander löslich sind, die also aus der Schmelze keine Mischkristalle abscheiden, ist der Unterschied der Erstarrungskurven in beiden Fällen ohne weiteres ersichtlich. Was bei reinen Salzen für die ganze Erstarrungskurve gilt, gilt hier für die eutektische Abscheidung. Es gestaltet sich demnach die Konstruktion der theoretischen Kurve, die Berechnung der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ebenso, wie für die Erstarrungskurven reiner Salze angegeben wurde. Der Punkt, bei dem die Abscheidung der einen Komponente beginnt, macht sich bei beiden Arten der Abkühlung als Knick auf der Kurve bemerkbar, von dem ab sich die Richtung bis zur Erreichung des Eutektikums ändert, indem die durch die Abscheidung der Kristalle freiwerdende Wärmemenge eine Verzögerung der Abkühlung bedingt. Die Fig. 1 und 2 machen diese Verhältnisse anschaulich. Von *a* nach *b* erfolgt die Abkühlung der noch flüssigen Schmelze des Gemisches *mAnB*, bei *b* beginnt die Kristallisation von reinem *A* (bzw. *B*) und setzt sich fort bis nach *c*, wo die an *A* und *B* gesättigte Schmelze bei anfangs konstanter Temperatur längs *cd* kristallisiert und in *e* vollkommen erstarrt.

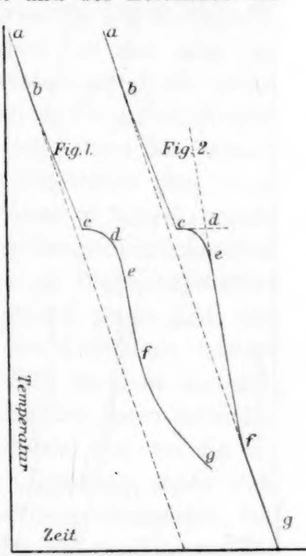


Fig. 1 und 2.

Bei freier Abkühlung erfolgt nunmehr die von der Natur der angewandten Substanz und den in Frage kommenden äussern Bedingungen abhängige weitere Temperaturerniedrigung längs *efg* (Fig. 1), im andern Falle ein schneller Temperaturabfall bis *f*, wo die urspüngliche Richtung der Kurve *ab* erreicht ist und sich geradlinig längs *fg* fortsetzt. Ist die bei der Kristallisation abgegebene Wärmemenge sehr gross, so nähert sich die Gesamtform der Kurve mehr der unten zu beschreibenden Fig. 6.

Abweichungen von den hier gegebenen Typen sind meist auf Unterkühlungserscheinungen bei Ausscheidung der ersten oder zweiten Kristallart zurückzuführen. W. Guertler[1]) hat sie für den Fall der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **40**, 341 (**1904**).

freien Abkühlung durch ganze oder teilweise Wärmeentziehung eingehender beschrieben. In den vorliegenden Fällen liessen sie sich bei Abscheidung der ersten Kristallart durch starkes Rühren oder Impfen stets vermeiden, bei Abscheidung des Eutektikums ähneln sie den vom genannten Forscher beschriebenen Erscheinungen.

Scheiden sich die Komponenten aus der Schmelze nicht rein, sondern als Mischkristalle ab, nach den von Bakhuis Roozeboom[1]) abgeleiteten Gesichtspunkten, so wird eine mit Hilfe der freien Abkühlung gewonnene Einzelerstarrungskurve ideal oder, wenn die Abkühlung genügend langsam war, annähernd die in Fig. 3 wiedergegebene Form aufweisen. G. Tammann[2]) hat sie eingehend diskutiert und ihre normalen Abweichungen erörtert, auch mit K. Hüttner[3]) bei der Beschreibung der Antimon-Wismutlegierungen eine Reihe praktisch erzielter Kurven wiedergegeben. Sie stellt längs *ab* die Abkühlung der flüssigen Schmelze, längs *bc* die Erstarrung der Schmelze zu Mischkristallen und endlich längs *cd* die Abkühlung der festen Kristalle dar. Der Punkt *b* — Beginn der Erstarrung — ist auf den Kurven, sofern Unterkühlung vermieden ist, meist leicht zu ermitteln, der Punkt *c*, Ende der Erstarrung, der zur Festlegung des Schmelzdiagramms von grosser Bedeutung ist, erscheint variabel. Der Grund hierfür liegt, wie bereits C. van Eyk[4]) ausführte, darin, dass die Umwandlung der Mischkristalle und die damit verbundene Konzentrationsänderung der Schmelze, die nach Bakhuis Roozeboom[5]) kontinuierlich innerhalb eines gegebenen Temperaturintervalls erfolgen muss, nicht vor sich gehen kann, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit verhältnismässig zu gross, und

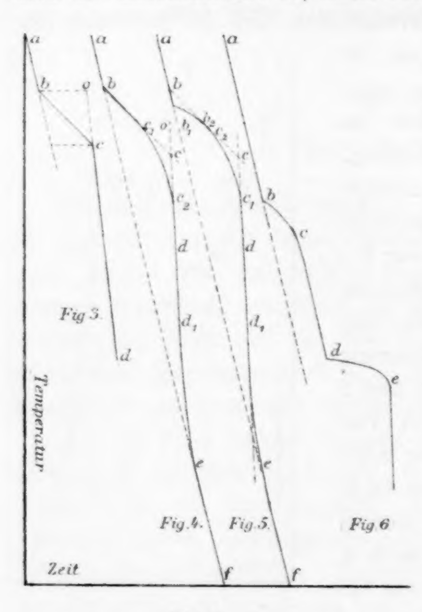


Fig. 3—6.

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 385 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47**, 300 (1905).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **44**, 131 (1905).
[4]) Diese Zeitschr. **30**, 436 (1899).
[5]) Loc. cit.

somit die genügende Zeit zur Umwandlung nicht geboten ist. Unter Berücksichtigung dessen konnte G. Tammann durch Vergleich der mit verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten gewonnenen Resultate (und Anwendung einer Korrektion für die Endpunkte der Kristallisation) zu einer Bestimmung des Punktes c der Schmelzkurve (Fig. 3) gelangen.

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Art der Abkühlung bedingt auch hier eine andere Form der Abkühlungskurve, die Fig. 4 darstellt. Sie ist wiederum durch den geradlinigen Verlauf vor und nach der Erstarrung ($abef$) charakterisiert. Im Temperaturintervall ab kühlt die noch flüssige Schmelze ab. Im Punkt b beginnt die Kristallisation. Die Erstarrungstemperatur müsste sich theoretisch, unter der Voraussetzung, dass die Abkühlung genügend langsam von statten geht, längs bc geradlinig, zum Unterschiede von reinen Salzen in einem spitzen Winkel zur Horizontalen, bewegen, da in gleichen Temperaturintervallen die gleiche Menge Kristalle abgeschieden werden. In Wirklichkeit sinkt jedoch aus demselben Grunde, wie bei reinen Salzen gegen Ende der Kristallisation die Temperatur schneller, und die Abkühlung bewegt sich auf der Kurve $c_1 c_2$. Von c_2 an ist das Bild ebenfalls dasselbe, wie bei reinen Salzen, es erfolgt weitere Abkühlung der festen Schmelze auf dem Ende dd_1, dann auf dem konvexen Stücke $d_1 e$, wo die ursprüngliche Richtung ab wieder erreicht ist. Demnach ergibt sich auch die Konstruktion des Punktes c, d. h. des Temperaturgrades, bei dem die Kristallisation der Mischkristalle beendet ist, als Schnittpunkt der Verlängerungen bc_1 und $c_2 d$.

Infolge ungleichmässiger Abkühlung, geringer Unterkühlung usw. tritt häufig der Fall ein, dass sich die Erstarrung der Schmelze von b an nicht geradlinig bewegt, sondern auch am obern Ende auf einem Bogen, so wie es etwa in Fig. 5 in $b_1 b_2$ wiedergegeben ist. Alsdann ist der in der Zeiteinheit erfolgende Temperaturabfall zu Anfang kleiner (bzw. steigt die Temperatur), bleibt dann eine kurze Zeit konstant, um schliesslich längs $c_2 c_1$ weiter zu sinken. Die Verlängerung des kurzen geraden Stückes $b_2 c_2$ nach beiden Seiten würde in diesem Falle die theoretische Abkühlung darstellen.

Liegt eine unterbrochene Reihe von Mischkristallen vor, und hat z. B. die Schmelzkurve ein Eutektikum (Fall V. Roozeboom), so haben die Abkühlungskurven, welche ausserhalb der Grenzkonzentration des Eutektikums liegen, die Form von Fig. 4 und 5, die, welche innerhalb liegen, weisen die Form Fig. 6 auf, wo die Kristallisation der Mischkristalle bei b beginnt und sich auf cd geradlinig, parallel zur

Ofenabkühlungskurve *ab* bewegt, da die Verzögerung des Wärmeabflusses in gleichen Temperaturintervallen die gleiche ist.

Die an den verschiedenen Einzelabkühlungskurven gemessene Erstarrungszeit betrug, wie bei denen der reinen Salze, meist zwischen 500 und 1800 Sekunden pro 30 g angewandte Substanz. Es war anzunehmen und hat sich in den Versuchen bestätigt, dass diese Zeit ausreichte, um die Umwandlung der abgeschiedenen Mischkristalle, bzw. die Diffusion der Schmelze in die abgeschiedenen Kristalle sich vollziehen zu lassen, soweit diese Umwandlung von der Zeitdauer allein überhaupt abhängig gemacht werden kann. Ob trotz der langsamen Abkühlung vielfach geringe Mengen Schmelze übrig bleiben, die sich der Umwandlung entziehen, ist meist auf thermometrischem Wege allein nicht zu entscheiden. Denn der Wärmeeffekt, den die Erstarrung der letzten Teile veranlasst (die eventuell erst bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen erfolgt) ist häufig zu gering. In einem solchen Falle lassen sie sich eventuell noch durch mikroskopische Untersuchung nachweisen, wie van Eyk[1]) bei dem Systeme $TlNO_3 - KNO_3$ erkannte. Da hier aber ausschliesslich die thermometrische Methode angewandt ist, so dürfen die Resultate in dieser Hinsicht, bzw. in der Festlegung des Abscheidungsintervalls und der Zusammensetzung der Mischkristalle nicht als absolut genaue gelten. Sie geben aber ausreichende Annäherungsresultate, die insbesondere durch die unten angegebenen Zeitbestimmungen und schliesslich, wenn auch nur in geringem Masse, durch das Aussehen der erstarrten Schmelze gestützt werden.

Im allgemeinen sei noch bemerkt, dass die untersuchten Diagramme nicht über 1200° hinausgehen, weil oberhalb dieser Temperatur die Platinfolie des Ofens stets durchbrannte. Die Systeme Erdalkalichlorid —Fluorid sind daher auf der Fluoridseite nicht ganz vollständig.

In den Zeichnungen und in den Tabellen sind nicht alle gefundenen Punkte angegeben. Für jedes System ist tatsächlich eine grössere Anzahl Bestimmungen gemacht, die jedoch in der Übersicht entbehrlich sind.

Unter Berücksichtigung dieser Daten sind die folgend beschriebenen Schmelzdiagramme gewonnen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 437 (1899).

Schmelzdiagramme.

I. $SrCl_2 - SrF_2$.

Das angewandte Chlorid wurde durch mehrfaches Umkristallisieren von reinstem käuflichen Strontiumchlorid erhalten, im Vakuum vollkommen entwässert und geschmolzen. Das geschmolzene Salz erwies sich als vollkommen neutral und analysenrein. Das Fluorid wurde durch Auflösen frisch gefällten Strontiumcarbonats in überschüssiger reinster Flusssäure (E. Merck), die keinen Verdampfungsrückstand hatte, Trocknen und Glühen, hergestellt. Es erwies sich ebenfalls als analysenrein. Zu jedem Versuche sind hier und in folgenden Systemen stets neue Salzmengen angewandt.

Die erzielten Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Nr.	% g	% Mol.	E. P.	Eutektik.	t
0	100 : 0	100 : 0	871·0	—	—
1	98 : 2·0	97·5 : 2·5	842·1	(723·8)	—
2	96·2 : 3·8	95·2 : 4·8	810·3	(735·4)	—
3	92·6 : 7·4	90·8 : 9·2	770·4	751·4	18
4	89·3 : 10·7	86·9 : 13·1	776·2	751·4	26
5	86·2 : 13·8	83·2 : 16·8	813·9	751·4	23
6	83·3 : 16·7	79·8 : 20·2	848·3	751·4	20
7	80·7 : 19·3	76·8 : 23·2	880·3	751·4	14
8	75·8 : 24·2	71·3 : 28·7	913·7	—	—
9	70·0 : 30·0	64·9 : 35·1	932·7	(717·1)	—
10	60·0 : 40·0	54·3 : 45·7	955·0	—	—
11	50·0 : 50·0	44·2 : 55·8	954·0	945·2	—[1]
12	45·0 : 55·0	39·3 : 60·7	948·4	945·2	—[1]
13	40·0 : 60·0	34·5 : 65·5	973·4	945·2	19
14	35·0 : 65·0	29·9 : 70·1	1032·1	945·2	16
15	30·0 : 70·0	25·3 : 74·7	1039·0	945·2	14
16	20·0 : 80·0	16·5 : 83·5	1195·0	945·2	9

Kolumne 3 gibt die Erstarrungspunkte, aus denen die Schmelzkurve des Systems in Fig. 7 *abcde* gewonnen ist, in der die beigefügten Zahlen auf die Nummern der Einzelkurven in der Tabelle deuten.

Durch Zusatz von Strontiumfluorid zu Strontiumchlorid wird zunächst der Schmelzpunkt auf der durch die Schmelze 1—3 gewonnenen Kurve erniedrigt und erreicht das Minimum in dem durch Verlängerung der Kurvenäste 1—3 und 4—10 extrapolierten Punkte *b*. Die Zusammensetzung der Schmelze ist hier 91 $SrCl_2$ 9 SrF_2. Die Einzel-

[1] Nicht bestimmbar.

abkühlungskurven zeigen die in Fig. 4 gegebene Form. Es scheidet sich also nicht reines Strontiumchlorid ab, sondern Mischkristalle mit Fluorid. Die Abscheidungen sind bei den Temperaturgraden, die die Kurve af liefern, beendet. Von diesem Punkte ab sinkt die Temperatur in den Einzelkurven zunächst in der oben beschriebenen Weise und sodann kontinuierlich bis zur Erreichung der Punkte $g g_1$. Hier bleibt

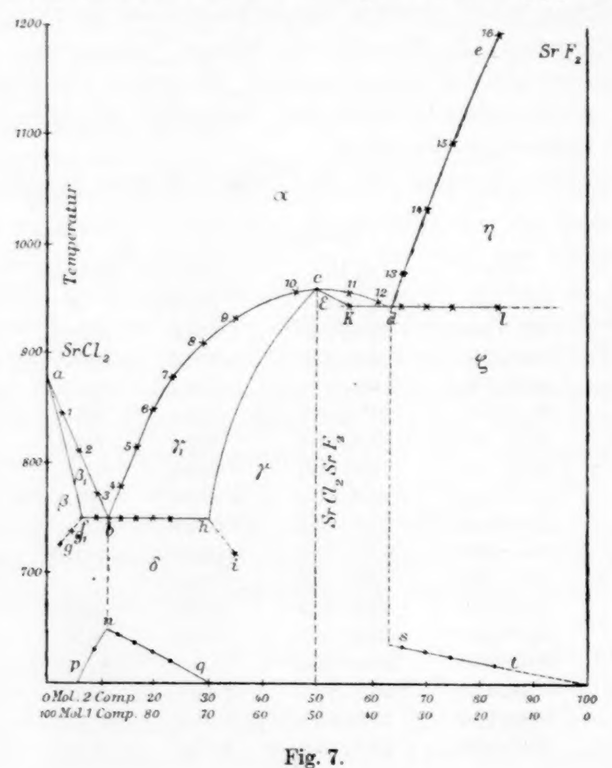


Fig. 7.

der thermometrische Apparat deutlich einen kurzen Augenblick stehen, um dann weiter ununterbrochen zu fallen.

Das Auftreten von $g g'$ könnte verschieden gedeutet werden. Es könnte einerseits gf eine Entmischungskurve sein, auf der die homogenen Mischkristalle af infolge verminderter Löslichkeit in einen Komplex von Grenzmischkristallen übertreten, in dem Sinne, wie es Bakhuis Roozeboom[1]) theoretisch für die Mischkristalle zweier Stoffe in Typ. 5 abgeleitet hat. Dies ist jedoch wenig wahrscheinlich. Es ist

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 404 (1899).

vielmehr anzunehmen, dass die oben erwähnten Anteile der Schmelze, die sich eventuell der Umwandlung der Mischkristalle zwischen $ab - af$ entzogen haben und bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation erstarren sollten, durch Unterkühlung erst hier kristallisierten.

Die Einzelkurve des Punktes 3 hat die Form der Fig. 2. Die Schmelze scheidet zunächst Mischkristalle der Zusammensetzung des entsprechenden Stückes von af ab, bis sie bei dem Punkte f bei konstant bleibender Temperatur gleichmässig erstarrt. Ebenso verhalten sich die Schmelzen 4—7. Die zweiten Haltepunkte treten gleichmässig bei der Temperatur f auf, es ist demnach die Linie fh eine eutektische, und der Punkt b ein eutektischer Punkt. Die durch Extrapolation erhaltenen Punkte f und h geben die Konzentration der Grenzmischkristalle, zu denen das Eutektikum erstarrt, an. Bei Beurteilung der Genauigkeit dieser Extrapolation ist das für die Einzelabkühlungskurven Gesagte zu berücksichtigen.

Die Kurven 8 und 9 gleichen 1 und 2 in jeder Beziehung. Die Enderstarrungspunkte liefern die Kurven ch, auf hi sind kurze Haltepunkte, von denen dasselbe gilt, was für gf auseinandergesetzt ist. Die Schmelze 10 erstarrt fast, wie ein reiner Körper und lässt keine Haltepunkte, die hi entsprächen, erkennen.

Im Punkte c erreicht die Schmelzkurve ein Maximum. Es liegt hier offenbar ein Doppelsalz $SrCl_2—SrF_2$ vor, denn die Schmelze erstarrt vollkommen gleichmässig einheitlich. Rechts und links treten verschiedene Eutektika bei ausserordentlich verschiedenen Temperaturen auf, und die Zusammensetzung der Schmelze entspricht genau 50 Molen $SrCl_2$ zu 50 Molen SrF_2.

Aus den Schmelzen 11 und 12 auf cd kristallisieren wiederum Mischkristalle, deren Begrenzung ck kaum festgelegt werden kann, weil die Erstarrungspunkte und die eutektischen Kristallisationen sehr nahe beieinander liegen und rechts von der Schmelze 11 beinahe ineinander übergehen. Der Punkt k liegt wahrscheinlich zwischen einer Schmelze von der prozentualen Zusammensetzung 52 g $SrCl_2$ zu 48 g $SrF_2 =$ $^0/_0$ Mol 46·1 : 53·9 (die in der Zeichnung nicht angegeben ist), und 50 g $SrCl_2$ zu 50 g $SrF_2 =$ $^0/_0$ Mol 44·2 : 55·8, von denen bei der eutektischen Kristallisation erstere keinen Haltepunkt zeigt, letztere aber, wenn auch nur schwach, eine Wärmeabgabe erkennen lässt.

Der Schnittpunkt der verlängerten Kurve 11—12 und 16—13 und der eutektischen Horizontalen kl ergibt den zweiten eutektischen Punkt d, von dem ab die Einzelabkühlungskurven aller folgenden Schmelzen die sehr gut ausgeprägte Form, Fig. 2, zeigen. Es ist wahrscheinlich,

und die spätern Erörterungen werden die Annahme unterstützen, dass von hier ab keine Mischkristalle mehr auskristallisieren, sondern reines Strontiumfluorid abgeschieden wird. Natürlich wäre es aber auch nicht unmöglich, dass die Grenzkurve etwa auftretender Mischkristalle ausserordentlich weit nach rechts, mithin ausserhalb der Grenze des beobachteten Materials läge, wie solche Fälle beispielsweise am System $KNO_3 - NaNO_3$ von Hissink[1]) gefunden sind.

Das auf Grund der bisher aufgeführten Daten entworfene Schmelzdiagramm lässt sich durch Berechnung der Kristallisationszeiten der Eutektika stützen, in der Weise, wie es G. Tammann[2]) angegeben hat. Sie ist auf gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit und gleiche Substanzmengen bezogen unter dem Diagramm graphisch dargestellt. Ihre Maxima decken sich mit den beiden eutektischen Punkten *b* und *d*, die nach der Richtung von *np* und *nq* extrapolierten Minima *p* und *q* annähernd mit *f* und *g*, von denen ab eine eutektische Kristallisation nicht mehr zu erwarten ist. Die dem Stücke *dk* entsprechende Zeitkurve ist ungewiss, da, wie schon bemerkt wurde, jenseits der Schmelze 11 die Grenze zwischen Kristallisation von Mischkristallen und Eutektikum zu ungenau und ein Endpunkt nicht sicher festzustellen ist. Die Kurve *st* endlich deutet auf ein Minimum im Punkte 100 Mol. SrF_2 hin, womit die gemachte Annahme der Reinabscheidung von Strontiumfluorid auf dem Kurvenast *de* wahrscheinlicher gemacht wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass das Aussehen der Schmelzen, soweit das Gefüge erkennbar ist, den nunmehr zu stellenden Erwartungen durchaus entspricht. Die Schmelzen 1 und 2 sind weiss und homogen grob kristallisiert, ähnlich wie reines Strontiumchlorid, 8—12 im ganzen grau und ebenfalls homogen, 10 und 11 besteht aus durchsichtigen Tafeln von grosser Spaltbarkeit. In 3—7 ist zwischen den Kristallen die fein kristallisierte Grundmasse eingelagert, in 13—16 ebenfalls, und besonders leicht durch ihre Farbe kenntlich.

Die Untersuchungen haben somit ein Zustandsdiagramm ergeben, dessen einzelne Felder im folgenden zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

α = flüssige Schmelze.
β_1 = Mischkristalle $SrCl_2 - SrCl_2SrF_2$ v. d. Zusammens. *af* + Schmelze *ab*.
β = Mischkristalle $SrCl_2 - SrCl_2SrF_2$ „ „ „ *af*.
γ_1 = Schmelze *bc* + Mischkristalle *ch*.

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 540 (1900).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 303 (1903); **47**, 289 (1905).

δ = Mischkristalle $SrCl_2 - SrCl_2SrF_2$ v. d. Zusammens. f und h, und zwar:
in Schmelzen $f - b$ %: Eutektikum (Mischkristalle $f + h$, gesättigt),
+ Mischkristalle f (eingelagert),
in b reines Eutektikum (Mischkristalle $f + h$),
$b - h$ %: Eutektikum + Mischkristalle h eingelagert.
γ = Mischkristalle $SrCl_2SrF_2 - SrCl_2$ v. d. Zusammens. ch.
ε_1 = Mischkristalle ck + Schmelze cd.
ε = „ ck ($SrCl_2SrF_2 - SrF_2$).
ζ = „ v. d. Zusammens. k + Kristalle SrF_2.
η = Eutektische Schmelze (Mischkristalle $k + SrF_2$) + SrF_2-Kristalle.

II. $BaCl_2 - BaF_2$.

Über die Reindarstellung der Salze, Trocknung usw. gilt dasselbe, was für das System $SrCl_2 - SrF_2$ gesagt ist. Die erhaltenen thermometrischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 8 zu einem Schmelzdiagramm vereinigt.

Tabelle 3.

Nr.	g %	Mol. %	E. P.	U. P.	Eutekt.	t
0	100 : 0	100 : 0	958·9	924·5	—	—
1	99·5 : 0·5	99·4 : 0·6	951·1	924·5	—	—
3	98·5 : 1·5	98·2 : 1·8	932·9	924·5	—	—
4	98·0 : 2·0	97·6 : 2·4	924·8	924·5	—	—
5	97·1 : 2·9	96·6 : 3·4	915·6	—	—	—
6	96·2 : 3·8	95·5 : 4·5	907·6	—	—	—
7	92·6 : 7·4	91·3 : 8·7	883·1	—	843·1	5
8	89·3 : 10·7	87·5 : 12·5	864·1	—	846·3	18·5
9	87·7 : 12·3	85·7 : 14·3	855·4	—	846·3	25
10	86·2 : 13·8	84·0 : 16·0	848·7	—	846·3	32·5
11	84·7 : 15·3	82·3 : 17·7	848·7	—	846·3	31
12	83·3 : 16·7	80·7 : 19·3	857·0	—	846·3	27
13	80·7 : 19·3	77·9 : 22·1	885·7	—	846·3	21
14	78·1 : 21·9	75·0 : 25·0	910·0	—	846·3	7
15	70·0 : 30·0	66·2 : 33·8	975·4	—	843·1	—
16	60·0 : 40·0	55·8 : 44·2	1001·5	—	834·0	—
17	50·0 : 50·0	45·7 : 54·3	1005·0	—	927·0	—
18	40·0 : 60·0	35·9 : 64·1	985·5	—	936·0	12
19	30·0 : 70·0	26·5 : 73·5	945·2	—	942·0	28
20	20·0 : 80·0	17·4 : 82·6	1058·1	—	942·0	22·5
21	10·0 : 90·0	8·5 : 91·5	1193·7	—	942·0	12·5

Reines Baryumchlorid hat bei 924·5°, also 34·4° unter seinem Erstarrungspunkt, einen Umwandlungspunkt. Auf Zusatz von BaF_2 wird er nicht erniedrigt, denn in den Schmelzen 1—4 tritt eine Wärmeentwicklung stets bei derselben Temperatur auf. Die Einzelkurven 1—3 zeigen die Form von Fig. 2. Demnach geht die Erstarrung in dem Sinne

vor sich, dass sich zuerst reines α-$BaCl_2$ abscheidet, welches sich bei $g\,b$ (Fig. 8) in β-$BaCl_2$ umwandelt. β-Baryumchlorid bildet aber, wie aus dem weitern, dem System $SrCl_2 — SrF_2$, analogen Verlauf des Schmelzdiagramms zu ersehen ist, mit BaF_2-Mischkristalle, infolgedessen wird die Umwandlung der Gleichung:

$$\text{Kristalle } g + \text{Schmelze } b \rightarrow \text{Kristalle } h$$

entsprechen. Schmelzen von den Konzentrationen g—h sind also bei der Umwandlungstemperatur bereits vollkommen erstarrt, in solchen von

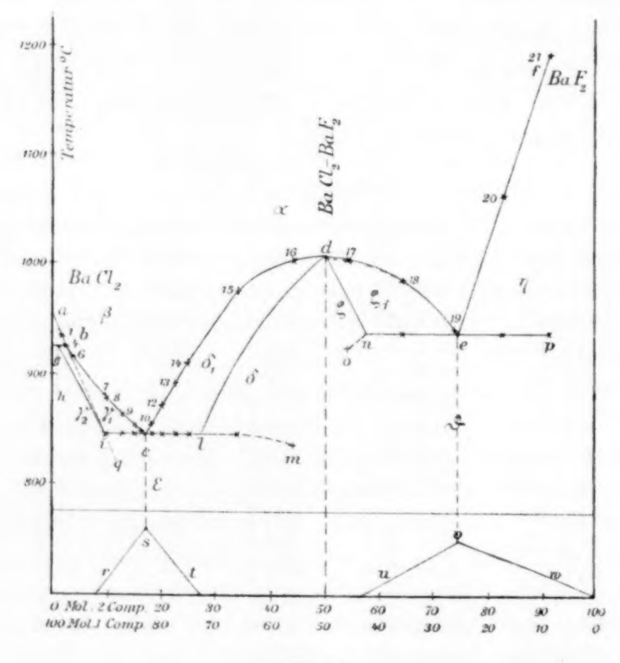


Fig. 8.

der Konzentration h—b verschwinden die Kristalle g (= $\alpha BaCl_2$) und h vollkommen; sie erstarren zu Mischkristallen $\beta BaCl_2 — BaF_2$ ihrer ursprünglichen Konzentration bei der Temperatur der Kurve hi. Diese Kurve ist durch Extrapolation aus den Enderstarrungspunkten der Schmelzen 5 und 6 in der oben ausführlich beschriebenen Weise gewonnen.

Im übrigen gleicht das Schmelzdiagramm dem des Systems $SrCl_2$ —SrF_2 in allen Teilen; nur sind die Eutektika auf der Konzentrationsachse nach BaF_2 zu verschoben, und ausserdem ist das Eutektikum

$BaCl_2BaF_2$—BaF_2 bedeutend besser ausgeprägt, als das entsprechende der Strontiumverbindungen. Es liegt um 68° unter dem Schmelzpunkt des Doppelsalzes und lässt die Bildung und Begrenzung der Mischkristalle auf dem Kurvenast *de* deutlich erkennen. Jenseits der eutektischen Grenzkonzentrationspunkte *i*, *l* und *n* machen sich noch Abkühlungsverzögerungen bei den Schmelzen 7, 16 und 17 geltend; sie liegen im Gegensatz zu den im ersten Diagramm beschriebenen nur wenig unter der eutektischen Temperatur.

Die Lage der Punkte *i*, *l* und *n* ist durch Bestimmung der Kristallisationszeiten gestützt. Für das Zustandsdiagramm ergeben sich die in folgender Tabelle zusammengestellten Zustandsfelder.

Tabelle 4.

α = Flüssige Schmelze.
β = Kristalle *a* $BaCl_2$ + Schmelze *ab*.
γ_1 = Mischkristalle *hi* + Schmelze *bc*.
γ_2 = Mischkristalle $BaCl_2$ — $BaCl_2BaF_2$.
δ_1 = Mischkristalle *dl* + Schmelze *cd*.
δ = Mischkristalle *dc* $BaCl_2BaF_2$ — $BaCl_2$.
ε = eutektisches Gemisch: Mischkristalle $BaCl_2$ — $BaCl_2BaF_2$ v. d. Zusammens. *i* und *l*, und zwar in Schmelzen *i* — *c* %, Eutektikum + Kristalle *i*, in Schmelzen *c* — *l* %, Eutektikum + Kristalle *l* eingelagert, in *c* reines Eutektikum.
ζ_1 = Schmelze *de* + Mischkristalle *dn*.
ζ = Mischkristalle *dn* $BaCl_2BaF_2$ — BaF_2.
η = eutektische Schmelze (Mischkristalle *k* + BaF_2) + BaF_2-Kristalle.
ϑ = Eutektikum: Mischkristalle *k* + Kristalle BaF_2, und zwar von *n* — *e* % Eutektikum mit eingelagerten Mischkristallen $BaCl_2BaF_2$ — BaF_2, in *e* reines Eutektikum, von *e* — *p* % Eutektikum mit eingelagerten BaF_2-Kristallen.

III. $CaCl_2$ — CaF_2.

Das Calciumchlorid reagiert nach längerm Schmelzen schwach basisch. Da zu jedem Versuche eine vollständig neue Salzmenge zur Verwendung kam, waren jedoch wesentliche Differenzen in der Lage der Erstarrungspunkte nicht zu verzeichnen.

Ferner zeigen sowohl reines Chlorcalcium, wie Gemische mit Fluorid bis zum Gehalte von ca. 14% starke Unterkühlungserscheinungen. Bei reinem Chlorcalcium betrug die Unterkühlung bis zu 80° [C. Arndt[1]) beobachtete Unterkühlungen bis zu 36°], bei Chloridfluoridgemischen in mit dem Fluoridgehalte abnehmendem Masse 30—15°. Bei Erreichung des ersten Eutektikums (siehe unten) verschwindet die Unterkühlung

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 337 (1906).

bei Beginn der Erstarrung vollständig, findet sich aber noch im ersten Eutektikum bis zu einem Betrage von 5—10° wieder. Durch rechtzeitiges Impfen in der im Teil I angegebenen Weise konnte die Erscheinung aufgehoben werden.

Die Beobachtungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Fig. 9 (Seite 363) zeigt das daraus gewonnene Schmelzdiagramm.

Tabelle 5.

Nr.	g %	Mol. %	E. P.	Eu. I	Eu. II.	*t*
0	100 : 0	100 : 0	773·9	—	—	—
1	96·2 : 3·8	94·7 : 5·3	736·7	—	—	—
2	92·6 : 7·4	89·8 : 10·2	702·9	639·6	—	9
3	89·3 : 10·7	85·4 : 14·6	676·3	644·4	—	23
4	86·2 : 13·8	81·4 : 18·6	648·9	644·4	—	36
5	83·3 : 16·7	77·8 : 22·2	658·7	644·4	—	30
6	76·9 : 23·1	70·1 : 29·9	701·5	640·3	—	16
7	66·7 : 33·3	58·5 : 41·5	745·2	633·7	736·7	—
8	64·5 : 35·5	56·0 : 44·0	750·4	628·0	736·7	—
9	62·5 : 37·5	54·0 ; 46·0	772·3	—	736·7	—
10	58·8 : 41·2	50·1 : 49·9	818·5	622·3	736·7	33
11	57·1 : 42·9	48·3 : 51·7	847·9	—	736·7	32
12	55·6 : 44·4	46·8 : 53·2	870·6	610·3	736·7	31
13	52·6 : 47·4	43·8 : 56·2	904·4	595·7	736·7	—
14	50·0 : 50·0	41·3 : 58·7	932·7	—	736·7	28
15	40·0 : 60·0	31·9 : 68·1	1025·8	—	736·7	22
16	30·0 : 70·0	23·2 : 76·8	1119·7	—	736·7	16

Im Anfange gleicht das Diagramm mit den sich längs *a b* ausscheidenden Mischkristallen *a g*, der eutektischen Horizontalen *g b* und dem eutektischen Punkt *b* den beiden zuerst betrachteten Systemen. Im weitern Verlauf ist es aber wesentlich von ihnen unterschieden, dadurch, dass es ein Maximum, welches auf eine Doppelsalzbildung schliessen lässt, nicht direkt aufweist; dass trotzdem eine Doppelsalzbildung stattfindet, geht aus folgendem hervor:

Zwischen der Schmelze 6 und 7 zeigte das Schmelzdiagramm in der durch die Erstarrungspunkte 5—7 und 16—9 gegebenen Kurve *bf* einen deutlichen Knick bei *c*. Von hier an tritt in der Schmelze ein neues Eutektikum bei der Temperatur von 736·7° auf, welches die maximale Kristallisationsdauer bei 50 : 50 Mol. erreichte. Wird die Kurve *bc* über den Kreis *c* hinaus extrapoliert, so kommt ebenfalls ein Maximum bei 50 : 50 Mol., Punkt *d*, zwanglos zustande. Hiernach ist anzunehmen, dass ein Doppelsalz vorliegt, welches sich nicht bis zu seinem Schmelzpunkt unzersetzt schmelzen lässt, sondern in seine Komponenten zerfällt,

dessen Schmelzpunkt, bzw. Maximum auf dem Schmelzdiagramm, also durch die Kurve *c f*, verdeckt wird. In den Gemischen 8—10 scheidet sich demgemäss zunächst reines Calciumfluorid ab, das sich bei der Temperatur *e m* mit einem Teile der Schmelze zu $CaCl_2CaF_2$ umsetzt, und bei weiterer Abkühlung Mischkristalle mit $CaCl_2$ bildet, deren Erstarrungspunkte in der Kurve *k* vereinigt sind. Die Schmelze 11 und folgende erstarren auf *e m* vollständig zu einem Konglomerat aus Cal-

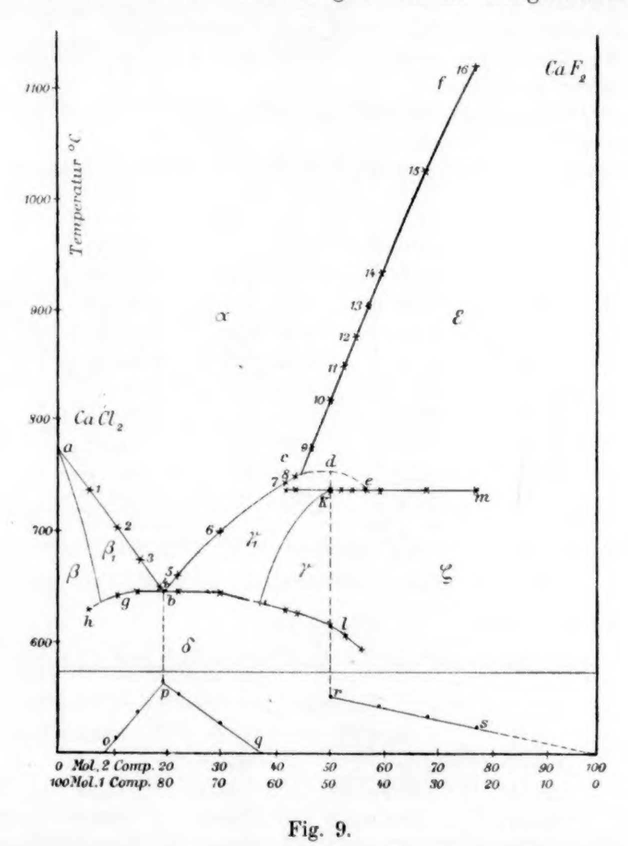


Fig. 9.

ciumfluorid und $CaCl_2CaF_2$. Die Punkte auf der Verlängerung der ersten eutektischen Horizontalen *g b*, die sich sogar bis über *d* hinaus verfolgen lassen, lassen darauf schliessen, dass nicht nur die Umwandlung der Mischkristalle *b c*—*i k*, sondern auch die Umwandlung des erst abgeschiedenen Calciumfluorids mit der Schmelze keine ganz vollständige ist. Sie stellen auf den Einzelabkühlungskurven Verzögerungspunkte gleicher, minimaler Zeitdauer dar.

Unter dem Diagramm ist die Zeitdauer der eutektischen Erstarrung dargestellt, um in gleicher Weise, wie früher, die gemachten Annahmen zu stützen. Die Zustandsfelder des Diagramms sind folgende:

Tabelle 6.

α = Flüssige Schmelze.
β_1 = Mischkristalle ag + Schmelze ab.
β = Mischkristalle $CaCl_2 - CaCl_2CaF_2$ v. d. Zusammens. ag.
γ_1 = Mischkristalle ki + Schmelze cb.
γ = Mischkristalle $CaCl_2CaF_2 - CaCl_2$ v. d. Zusammens. ki.
δ = $g - b$ % Eutektikum (gesättigte Mischkristalle g und i) + Mischkristalle g,
b % reines Eutektikum,
$b - i$ % Eutektikum + Mischkristalle i.
ε = Kristalle CaF_2 + Schmelze cf.
ζ = Eutektikum $CaCl_2CaF_2 - CaF_2$ + Kristalle der einen Komponente.

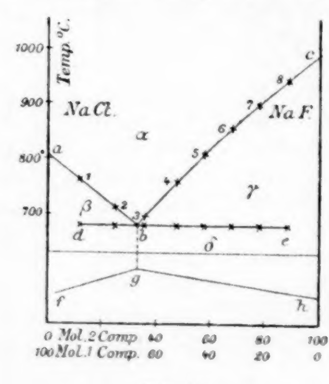


Fig. 10.

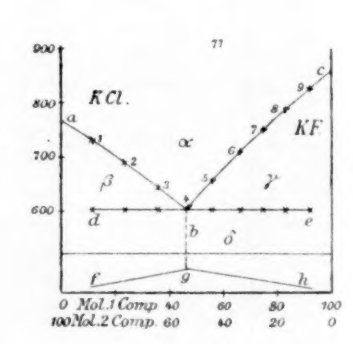


Fig. 11.

IV. $NaCl - NaF$.

Das Schmelzdiagramm $NaCl - NaF$ ergibt sich aus folgenden Daten:

Tabelle 7.

Nr.	g %	Mol. %	E. P.	Eutekt.	t
0	100 : 0	100 : 0	804·1	—	—
1	90 : 10	86·7 : 13·3	758·0	679·8	18·5
2	80 : 20	74·2 : 25·8	710·3	679·8	35·0
3	70 : 30	62·7 : 37·3	691·6	679·8	43·0
4	60 : 40	51·8 : 48·2	760·3	679·8	38·0
5	50 : 50	41·8 : 58·2	816·0	679·8	32·0
6	40 : 60	32·4 : 67·6	959·4	679·8	26·0
7	30 : 70	23·5 : 76·5	901·3	679·8	18·0
8	15 : 85	11·2 : 88·8	951·5	679·8	8·0
0	0 : 100	0 : 100	992·2	—	—

Es wird aus zwei schwach gekrümmten Kurvenästen gebildet, die sich im eutektischen Punkt schneiden. Eine Abscheidung von Misch-

kristallen ist aus den beobachteten Punkten, beiderseits bis 10%, nicht zu erkennen, auch deutet die Zeitkurve nicht darauf hin. Die Zustandsfelder sind:

Tabelle 8.

α = Flüssige Schmelze.
β = Kristalle *NaCl* + Schmelze *ab*.
γ = Kristalle *NaF* + Schmelze *bc*.
δ = $d - b$ % Eutektikum + *NaCl*-Kristalle,
b % reines Eutektikum *NaCl* — *NaF*,
$b - c$ % Eutektikum + *NaF*-Kristalle.

V. *KCl* — *KF*.

Die gefundenen Werte gibt die Tabelle 9 und Fig. 11.

Tabelle 9.

Nr.	g %	Mol. %	E. P.	Eutekt.	t
0	100 : 0	100 : 0	772·3	—	—
1	90 : 10	87·6 : 12·4	733·4	605·1	12·5
2	80 : 20	75·7 : 24·3	692·6	605·1	22·5
3	70 : 30	64·5 : 35·5	648·1	605·1	34·0
4	60 : 40	53·9 : 46·1	612·1	605·1	44·0
5	50 : 50	43·8 : 56·2	667·1	605·1	39·0
6	40 : 60	35·0 : 65·0	713·1	605·1	32·0
7	30 : 70	25·0 : 75·0	757·1	605·1	24·0
8	20 : 80	16·3 : 83·7	795·4	605·1	17·0
9	10 : 90	8·0 : 92·0	830·0	605·1	9·0
0	0 : 100	0 : 100·0	859·9	—	—

Über das Diagramm gilt dasselbe, was bei dem vorhergehenden System gesagt wurde. Die Zustandsfelder sind:

Tabelle 10.

α = Flüssige Schmelze.
β = Kristalle *KCl* + Schmelze *ab*.
γ = Kristalle *KF* + Schmelze *bc*.
δ = Feste Kristalle. b %: Eutektikum, rein,
$d - b$ %: „ + *KCl*-Kristalle,
$b - c$ %: „ + *KF*-Kristalle.

Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Eutektika.

Nachdem die Schmelzdiagramme genau festgelegt waren, konnte die Frage erörtert werden, ob sich die von O. Ruff[1]) früher mit dem Verfasser gefundenen Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Eutektika anorganischer Salzpaare bestätigen, bzw. erweitern lassen.

Eine konstante Zusammensetzung schienen den frühern Beobachtungen zufolge die Eutektika der Gemische Chlorid—Fluorid verglichen

[1]) Loc. cit.

mit Bromid—Fluorid und Jodid—Fluorid eines Metalles durchgängig aufzuweisen. Bei Übergängen von den Halogensalzgemischen eines Metalls zu denen eines andern, die für die vorliegende Arbeit in Frage kämen, war eine Gesetzmässigkeit nicht in demselben Umfange nachzuweisen, insbesondere stimmten die für die Natriumsalze gefundenen Konstanten nicht mit den berechneten überein.

Bei den Untersuchungen war unbeobachtet geblieben, dass die Systeme Erdalkali—Chlorid—Fluorid Verbindungen bilden; denn die Schmelzpunktsbestimmungen umfassten nur das Konzentrationsintervall bis zu ca. 30 Mol. Fluorid.

Unter Berücksichtigung dessen sind nunmehr die Eutektika von einem etwas veränderten Gesichtspunkte aufzufassen, insofern als sie nicht eigentlich ein Gemisch aus Chlorid—Fluorid darstellen, sondern aus Chlorid—Chlorid Fluorid, und weiter deshalb, weil das zweite Eutektikum Chlorid Fluorid—Fluorid neu hinzukommt.

Die Zusammensetzung der gefundenen Eutektika ist nach den vorliegenden Untersuchungen folgende (in g$^0/_0$ ausgedrückt):

1. $NaCl - NaF$: g $^0/_0$ 72·5 : 27·5.
2. $KCl - KF$: g $^0/_0$ 61·0 : 39·0.
3. $CaCl_2 - CaF_2$: I. 85·25 : 14·75, II. 51·5 : 48·5[1].
4. $SrCl_2 - SrF_2$: I. 91·0 : 9·0, II. 42·5 : 57·5.
5. $BaCl_2 - BaF_2$: I. 85·5 : 14·5, II. 30·0 : 70·0.

Es hat sich gezeigt, dass sich auch für die Natriumsalze gültige Werte ableiten lassen, wenn man nicht von den im Eutektikum enthaltenen Mengen Fluor, sondern den Mengen Fluorid ausgeht. Berechnet man nämlich die Systeme auf gleiche Mengen der einen Komponente, so ergibt sich:

I. $100\,NaCl + 37·93\,NaF$ oder: $100\,NaF + 263·0\,NaCl$
$100\,KCl + 63·95\,KF$ oder: $100\,KF + 156·4\,KCl$.

Die dem Chlorid zugesetzten Mengen Fluorid stehen alsdann, wie leicht ersichtlich, im direkten Verhältnis der Atomgewichte ihrer Metalle. Es gilt also die Gleichung:

$$\frac{37·93}{63·95} = \frac{23}{39} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p_1} = \frac{H}{H_1} \quad \text{oder} \quad \frac{p}{H} = \frac{p_1}{H_1} = k_1,$$

worin p die Menge Fluorid gegenüber 1 g Chlorid, H die Atomgewichte der betreffenden Metalle und k_1 eine Konstante bedeutet, die an das System Chlorid—Fluorid gebunden ist und sich zu 0·01640 berechnet. Demnach ist:

$$p = k_1 H \tag{1a}$$

[1]) Extrapoliert Fig. 9.

und umgekehrt die Menge Chlorid, welcher 1 g Fluorid zugesetzt werden muss, die mit q bezeichnet sein mag, dessen reziproker Wert:

$$q = \frac{1}{k_1 H}. \tag{1b}$$

Die Bezeichnungen p und q mögen in folgendem, um die Übersicht der Verhältnisse auch bei den Systemen mit Doppelsalzbildung zu erleichtern, in dem Sinne beibehalten werden, dass p die schmelzpunkterniedrigende Salzmenge beim Durchlauf des Schmelzdiagrammes von links nach rechts oder, in der früher gebrauchten Ausdrucksweise, das „Zusatzsalz" bedeutet, q die schmelzpunkterniedrigende Menge beim Durchlauf des Diagrammes von rechts nach links, bzw. des meist niedriger schmelzenden „Grundsalzes", in der Voraussetzung, dass auf der linken Abszissenachse in allen Fällen reines Chlorid vorliegt.

Die Eutektika der Calcium- und Strontiumsalze berechnen sich, wenn als eine Komponente in den Gemischen das Doppelsalz angenommen wird, auf gleiche g des einen Salzes, wie folgt:

II. 100 $CaCl_2$ + 55·6 CaF_2CaCl_2 oder: 100 $CaCl_2CaF_2$ + 179·8 $CaCl_2$
100 $SrCl_2$ + 25·6 $SrCl_2SrF_2$ oder: 100 $SrCl_2SrF_2$ + 390·9 SrF_2

III. 100 $CaCl_2CaF_2$ + 14·03 CaF_2 oder: 100 CaF_2 + 713[1]) $CaCl_2CaF_2$
100 $SrCl_2SrF_2$ + 31·40 SrF_2 oder: 100 SrF_2 + 318·4 $SrCl_2SrF_2$

In III liegen Systeme vor, bei denen ebenfalls eine Komponente reines Fluorid ist; für sie gelten analoge Gleichungen, wie oben:

$$p_2 = k_2 H \text{ und: } q_2 = \frac{1}{k_2 H}, \tag{2}$$

in denen diesmal die Konstante k_2 an das Gemisch Fluorid—Chlorid—Fluorid gebunden ist, p_2 die Menge Fluorid auf 1 g Doppelsalz, q_2 die Menge Doppelsalz auf 1 g Fluorid bedeutet.

In II bildet reines Chlorid den einen Bestandteil, und dementsprechend sind wiederum analoge Gleichungen, aber, wie aus der Gegenüberstellung von 1a und 1b zu erwarten ist, in umgekehrtem Sinne gültig. Es ist also:

$$p_3 = \frac{1}{k_3 H} \text{ und: } q_3 = k_3 H, \tag{3}$$

worin k_3 endlich die Konstante des Systems Chlorid gegen Chlorid—Fluorid darstellt.

Für die Baryumsalze sind diese Konstanten nicht anwendbar. Die Mengen Fluorid, bzw. Chlorid—Fluorid im Eutektikum sind bedeutend zu hoch. Dies erklärt sich daraus, dass das Chlorbaryum einen Um-

[1]) Extrapoliert, wie oben.

wandlungspunkt aufweist, von dem ab das ganze Diagramm nach rechts verschoben erscheint. Extrapoliert man aber durch Verlängerung des Kurvenastes *a b* (Fig. 8) das Schmelzdiagramm des jenseits des Umwandlungspunktes metastabilen β-Baryumchlorides, so erhält man ein Eutektikum, etwa der Zusammensetzung 92·5 Mol. β-$BaCl_2$ + 7·5 Mol. BaF_2 oder 100 g β-$BaCl_2$ + 16·3 g $BaCl_2BaF_2$, ein Wert, der mit den Strontium- und Calciumsalzen durchaus im Einklang steht (vgl. Tabelle 11). Dass die Schmelzwärme wirklich in das Gebiet der an α-$BaCl_2$ übersättigten Lösung übertreten kann, lehren übrigens die früher gefundenen Daten, bei denen der ausserordentlich schnellen freien Abkühlung wegen der Umwandlungspunkt übersehen und das Diagramm tatsächlich nach links verschoben erscheint.

Es zeigen sich also in allen drei Gruppen Gesetzmässigkeiten, die ähnlich, wie die früher gefundenen, dadurch gekennzeichnet sind, dass beim Übergange von Systemen mit gleichen Anionen aber verschiedenen Kationen die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten im Eutektikum proportional dem Atomgewicht des Kations wechseln. Die ermittelten Konstanten dürfen aber, wie schon früher angegeben, nur in dem Sinne angewandt worden, dass die Salze, an die sie gebunden sind, in der oben bezeichneten Art Zusatzsalze sind. Aus dem reziproken Wert von p in dem System $KCl - KF$ kann also beispielsweise nicht eine Chloridkonstante für andere Salze, etwa Bromide usw., abgeleitet werden. Dies ist für die Ermittlung des Zusammenhangs der einzelnen Gruppen zu berücksichtigen. In dem vorliegenden Falle ergibt sich daraus, dass direkte Beziehungen zunächst zwischen den Systemen I und III zu erwarten sind, in denen beiden reines Fluorid schmelzpunktserniedrigendes Zusatzsalz ist, k_1 und k_2 mithin Fluoridkonstanten gegenüber Chlorid, bzw. Chlorid—Fluorid bedeuten.

Tatsächlich lassen sich die Verhältnisse in III sehr gut unter Beibehaltung von k_1 ausdrücken. Es verhält sich nämlich die mit dieser Fluoridkonstanten berechneten Menge Fluorid auf Chlorid in II zu der gefundenen halben Menge Fluorid auf Chloridfluorid, wie die Molekulargewichte des Fluorids zu denen des Doppelsalzes, mithin ist:

$$p = {}^1\!/_2 k_1 H \frac{M_F}{M_V} \text{ und: } q = 2 \frac{1}{KH} \frac{M_V}{M_F}, \quad (4)$$

worin M_F das Molekulargewicht des Fluorids, M_V das des Doppelsalzes XCl_2XF_2 darstellt. — Analoge Beobachtungen liegen bisher noch nicht vor.

Die Systeme II beherrschen nach obiger Definition eine andere Konstante. Da in ihnen die Verbindung das schmelzpunktserniedrigende

Salz ist, so ist k_2 eine Konstante für Chlorid—Fluorid, hier gegen Chlorid. Nach den frühern Beobachtungen ist anzunehmen, dass zwischen diesen und der Fluoridkonstante eine einfache auf die Atomgewichte der Anionen gegründete Beziehung besteht. Das ist auch der Fall, es verhält sich:

$$k_1 : k_3 = 19 : 54{\cdot}5\,.$$

Die Konstanten sind also den Atomgewichten des Anions, an das sie gebunden sind, direkt proportional.

Aus der guten Übereinstimmung der in folgender Tabelle zusammengestellten berechneten und gefundenen Werte kann die Richtigkeit der Gesetzmässigkeiten geprüft werden.

Tabelle 11.

System	Menge Fluorid, bzw. Chlorid ber.	gef.	nach Gleichung
$KCl - KF$	0·63$_{95}$	0·63$_{95}$	1a
$KF - KCl$	1·56$_4$	1·56$_4$	1b
$NaCl - NaF$	0·37$_7$	0·37$_9$	1a
$NaF - NaCl$	2·65$_5$	2·65$_3$	1b
$CaCl_2 - CaCl_2CaF_2$	0·55$_{85}$	0·55$_6$	3
$CaCl_2CaF_2 - CaCl_2$	1·79	1·79$_8$	3
$CaCl_2CaF_2 - CaF_2$	0·13$_5$	0·14$_6$	4
$CaF_2 - CaCl_2CaF_2$	7·38$_9$	7·13	4
$SrCl_2 - SrCl_2SrF_2$	0·24$_{98}$	0·25$_6$	3
$SrCl_2 - SrF_2 - SrCl_2$	4·00$_4$	3·91	3
$SrCl_2SrF_2 - SrF_2$	0·31$_7$	0·31$_4$	4
$SrF_2 - SrCl_2SrF_2$	3·15$_5$	3·18$_4$	4

Hiermit ist das vorliegende Material in dieser Beziehung erschöpft. Es hat sich gezeigt, dass ähnliche, wie die früher beobachteten Gesetzmässigkeiten, auch in kompliziertern Fällen verfolgbar sind und damit die Annahme der Existenz über die regelmässige Zusammensetzung der Eutektika gestützt, wenn dasselbe auch, da das Material noch nicht umfangreich und zu verschiedenartig ist, zunächst nicht näher präzisiert werden kann.

Vergleich der gefundenen und der theoretischen Depressionen.

Um diesen Vergleich auszuführen, wurde für die Salze der beobachteten Systeme mit Ausnahme von CaF_2, SrF_2 und BaF_2 die Schmelzwärme in der Weise bestimmt, wie es im ersten Teil angegeben ist, jedoch alle auf direktem kalorimetrischen Wege verglichen. Die Werte sind folgende:

KCl: 86·0 $NaCl$: 123·5 $CaCl_2$: 54·6 $SrCl_2$: 25·6
$BaCl_2$: 27·8 NaF: 186·1 KF: 108·0.

Lässt man die Doppelsalzbildungen unberücksichtigt, so ergeben sich folgende Daten:

Das Baryumchlorid weist auf 100 Mol. eine Depression von 26° pro 1,8 Mol. BaF_2 (vgl. Tabelle 3) auf, oder pro 1 Mol. = 14·4°.

Nimmt man die Schmelzwärme zu 27·8°, so berechnet sich nach der van 't Hoffschen Formel die Depression zu:

$$\frac{0{\cdot}02(1232)^2}{208\,.\,27{\cdot}8} = 5{\cdot}3^\circ.$$

Die gefundene Depression beträgt also das 2·7fache der berechneten. Man muss danach analog dem Grade der Ionisation in andern Medien annehmen, dass die zugesetzte Salzmenge nahezu vollkommen ionisiert ist.

Für Strontiumchlorid gibt die Tabelle I den Wert der Depression zu 29° auf 2·5 Mol. SrF_2, demnach pro 1 Mol. 11·6°. Der berechnete Wert ist:

$$\frac{0{\cdot}02(1144)^2}{158{\cdot}5\,.\,25{\cdot}6} = 6{\cdot}4^\circ.$$

Der beobachtete ist also nur 1·8 mal so gross. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich das $SrCl_2$ aus der Schmelze nicht rein ausscheidet, sondern Mischkristalle bildet, wodurch die Depression entsprechend verkleinert wird. Für diesen Fall leitete van Laar[1]) eine Formel ab, um den Wert $\varDelta\tau$ zu berechnen. Es ist danach:

$$\varDelta\tau = \tau_0 - \tau = \frac{R\tau_0^2}{(Sn)_0}(i_a\sigma_a - i_b\sigma_b),$$

worin $(Sn)_0$ die Schmelzwärme pro 1 g-Mol., i_a i_b die normalen gelösten Moleküle in der flüssigen, bzw. in der festen Phase, σ_a σ_b die Konzentrationen der gelösten Substanz der flüssigen, bzw. festen Phase bedeuten.

Für höhere Konzentrationen, wie sie hier vorliegen, ist die Formel genauer in der Form[2]):

$$\varDelta\tau = \frac{R\tau\tau_0}{(Sn)_0}[\log(1 + i_a\sigma_a) - \log(1 + i_b\sigma_b)].$$

Die einzuführenden Werte für $SrCl_2$ sind:

bei 2·5 Mol.-% SrF_2-Gehalt der Kristalle, extrapoliert 1·5% $\varDelta\tau$ 29·0
„ 4·8 „ „ „ „ „ 3·3% $\varDelta\tau$ 61·0

$$(Sn)_0 = 158\,.\,25{\cdot}6 = 4044 \text{ g-kal.}$$

$$\log\frac{1 + i_a\sigma_a}{1 + i_b\sigma_b} = \frac{\varDelta\tau(Sn)_0}{R\tau\tau_0} = 0{\cdot}0460 \text{ und } 0{\cdot}0995.$$

Wird dann $i_b = 1$ gesetzt, so ist $\sigma_b = 0{\cdot}0152$ und $0{\cdot}0341$ mithin

[1]) Lehrb. d. math. Chemie, S. 172.
[2]) Ibid., S. 49.

$$\log(1+\sigma_b) = 0{\cdot}0147 \text{ und } 0{\cdot}0334$$
$$\log(1+i_a\sigma_a) = 0{\cdot}0607 \text{ und } 0{\cdot}1329$$
$$i_a\sigma_a = 0{\cdot}063 \text{ und } 0{\cdot}142\,.$$

Da endlich $\sigma_a = 0{\cdot}025$ und $0{\cdot}050$ ist, $i_a = 2{\cdot}52$ und $2{\cdot}80$.

Der Dissociationsgrad ist also annähernd derselbe wie der von $BaCl_2 - BaF_2$.

Für die Calciumsalze schliesslich beträgt die beobachtete Depression pro 5·3 Mol. auf 100 Mol. 37·2°, pro 1 Mol. 7·02°, die berechnete $\frac{0{\cdot}02\,.\,(1047)^2}{111\,.\,54{\cdot}5} = 3{\cdot}62$, also die gefundene den 1·94sten Teil.

Unter Berücksichtigung der Abscheidung von Mischkristallen gestaltet sich die Berechnung folgendermassen:

bei 5·3 Mol.-% Gehalt der Kristalle, extrapoliert, 3·5 % $\varDelta\tau$ 37°
„ 10·2 „ „ „ „ „ 7·2 % $\varDelta\tau$ 71°
$(Sn)_0\,.\,6049$ g-kal. i_a (wie oben berechnet) = 2·77 und 2·89.

Dass die Dissociation in allen drei Fällen ziemlich gleich und keine ganz vollständige ist, dürfte vielleicht mit auf die elektrolytische Dissociation des Lösungsmittels, durch die der Dissociationsgrad herabgedrückt wird, zurückzuführen sein, die wie aus den Leitfähigkeitsmessungen an diesen Salzen von C. Arndt[1]) hervorgeht, in den drei Fällen annähernd die gleiche ist.

Die Verhältnisse für die Systeme $KCl - KF$ und $NaCl - NaF$ und umgekehrt gestalten sich einfacher und übersichtlicher. Sie sind im folgenden zusammengestellt:

Für KCl:	2·5	Mol	KF	Depr.	8 °	(extrapol.)	berechnet 3·4°
	1·0	„	KF	„	3·2°	„	
Für $NaCl$:	3·5	„	NaF	„	12 °	„	„ 3·2°
	1·0	„	NaF	„	3·4°	„	
Für KF:	2·5	„	KCl	„	10 °	„	„ 4·09°
	1·0	„	KCl	„	4 °	„	
Für NaF:	3·5	„	$NaCl$	„	12 °	„	„ 4·1°
	1·0	„	$NaCl$	„	3·4°	„	

Die berechneten Werte stimmen bei KCl, $NaCl$, KF mit den gefundenen annähernd überein, bei NaF ist der beobachtete Wert sogar geringer. Da sich die Salze anscheinend rein ausscheiden, wäre also die Dissociation der zugesetzten Fluoride und ihr Dissociationsvermögen sehr klein, bzw. treten Associationserscheinungen auf, deren Umfang sich aus den gegebenen Daten jedoch nicht erkennen lässt.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 337 (1906).

Zusammenfassung.

Es werden die verschiedenen Formen der Einzelabkühlungskurven von Salzgemischen nach der zur Anwendung gelangten, im Teil I beschriebenen Methode festgelegt, einerseits für den Fall, dass sich die Komponenten rein abscheiden, anderseits für den Fall, dass sich Mischkristalle bilden.

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Daten werden die Schmelzdiagramme der Gemische $BaCl_2-BaF_2$, $SrCl_2-SrF_2$, $CaCl_2-CaF_2$, $KCl-KF$, $NaCl-NaF$ bis zu einer Temperatur von ca. 1200° aufgenommen. Die Erdalkaliverbindungen bilden Doppelsalze in einfach molekularem Verhältnis $BaCl_2BaF_2$, $SrCl_2SrF_2$, $CaCl_2CaF_2$. Diese weisen mit den Chloriden durch Eutektika unterbrochene Reihen von Mischkristallen auf, mit den Fluoriden Eutektika und Abscheidung von Mischkristallen auf der Kurve Verbindung—Eutektikum, dagegen reine Abscheidung des Fluorids. Die Alkalisalzsysteme zeigen beiderseitige Schmelzpunktserniedrigung bis zur Erreichung eines Eutektikums, wahrscheinlich ohne Bildung von Mischkristallen.

In der Zusammensetzung der Eutektika lassen sich Regelmässigkeiten erkennen, die den früher beobachteten ähnlich sind. Sie werden durch bestimmte Formeln, welche die dem einen Salz zur Erreichung des Eutektikums zuzusetzende Menge des andern Salzes angeben, zum Ausdruck gebracht.

Schliesslich wird die ermittelte molekulare Depression nach Bestimmung der Schmelzwärme mit den nach der van't Hoffschen Formel berechneten verglichen und für die Alkalisalze anscheinend übereinstimmend gefunden, für die Erdalkalisalze unter Berücksichtigung der Abscheidung von Mischkristallen nur durch Annahme vollständiger Dissociation der zugesetzten Komponente.

Anorgan. und elektrochem. Laboratorium
der Techn. Hochschule zu Danzig.

Verteilung von $SnCl_4$ zwischen Wasser und Xylol[1]).

Von

Wladimir Smirnoff.

(Mit 1 Figur im Text.)

Das Studium der Verteilung einer Substanz zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln ist öfters angewandt worden als Untersuchungsmethode zur Ermittlung des Zustandes, in dem sich eine gegebene Substanz in Lösung befindet. So erklärt Nernst[2]) die Veränderungen des Verteilungskoeffizienten von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol damit, dass dieselbe in wässeriger Lösung aus einfachen, in Benzollösung dagegen aus Doppelmolekülen besteht. Die interessante Tatsache der Löslichkeitserhöhung von Halogenen in Wasser bei Anwesenheit von Halogensalzen ist durch die Untersuchungen von Rolloff[3]) und Jakowkin[4]) aufgeklärt worden. Wenn z. B. der Verteilungskoeffizient von Jod zwischen Wasser und CS_2, die Menge Halogen in einem Liter KJ-Lösung und in CS_2 bekannt sind, so lässt sich der Dissociationsgrad des Systems:

$$KJmJ_2 \rightleftarrows KJ + mJ_2$$

in der wässerigen Schicht berechnen.

Wells, Wheeler und Penfield[5]) ist es gelungen, eine ganze Reihe von Tri- und Pentahalogensalzen verschiedenster Zusammensetzung in fester Form darzustellen.

Schliesslich ist noch ein Fall möglich, wenn nämlich die sich verteilende Substanz zu den beiden Lösungsmitteln nicht das gleiche Verhalten bekundet, indem sie zu dem einen beträchtliche Affinität aufweist, während sie keine Neigung zeigt, sich mit den Molekülen des andern zu associieren. Einen solchen Fall hat eben die vorliegende Untersuchung zum Gegenstande. Den gegebenen Bedingungen müsste dem

---

[1]) auch Journal der russ.-chem. Gesellsch. 1906.

[2]) Diese Zeitschr. **8**, 110 (1891).

[3]) Diese Zeitschr. **13**, 341 (1894).

[4]) Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **1**, 85. 442; **2**, 255; **6**, 312.

Anscheine nach folgendes System entsprechen:

Wasser ⟷ $SnCl_4$ ⟷ Xylol.

Auf die Afffinität des $SnCl_4$ zum Wasser weist die starke Kompression hin, die man beim Auflösen bemerkt. So sinkt das Trihydrat desselben unter in flüssigem Zinnchlorid, dessen spezifisches Gewicht 2·234 bei 15° ist.

$SnCl_4$ bildet eine ganze Reihe beständiger Hydrate:

$$SnCl_4 . 3H_2O, \; SnCl . 4H_2O, \; SnCl_4 . 5H_2O, \; SnCl_4 . 9H_2O.$$

Mit Xylol dagegen vermischt sich $SnCl_4$ ohne merklichen Wärmeeffekt und sind auch keine entsprechenden Molekularverbindungen dafür bekannt.

I.

Methode der Untersuchung.

Durch Vorprüfungen wurde erwiesen, dass wenn Xylol bei gewöhnlicher Temperatur mit einer 61 %igen wässerigen $SnCl_4$-Lösung durchgeschüttelt wird, merkliche Mengen von $SnCl_4$ in der Xylolschicht sich nicht nachweisen lassen. Umgekehrt lässt sich alles in Xylol gelöstes $SnCl_4$ durch Behandeln einer solchen Lösung mit Wasser daraus entfernen, so dass nach abermaligem Ausziehen auf Zusatz von $AgNO_3$ kein Niederschlag entsteht.

Die Untersuchung musste folglich bei verhältnismässig hoher Temperatur ausgeführt werden.

Als Thermostat wurde ein mit Rückflusskühler versehenes V. Meyersches Mantelrohr benutzt.

Als Heizflüssigkeiten kamen in Anwendung: bei 66° — Methylalkohol, 80° — Benzol, 94—97·5° — Gemische von Benzol und Toluol, 100° — Wasser, 111° — Toluol.

Da sogar bei Anwendung einer 61 %igen $SnCl_4$-Lösung kein Zinnchlorid in die Xylolschicht überging, wurden zur Untersuchung Hydrate des Zinnchlorids mit 74·3 bis 82·8 % $SnCl_4$ genommen.

50 ccm Xylol und 60 g $SnCl_4$-Hydrat wurden in eine grosse Eprouvette gebracht, letztere im Heizmantel befestigt und mit einem Stopfen, durch den ein Rührer ging, verschlossen. Nachdem das Hydrat geschmolzen war, wurde der Rührer durch einen Motor in schnelle Drehung versetzt. Gewöhnlich wurde Schwärzung der innern Eprouvettenwandungen, durch $SnCl_4$-Dämpfe bewirkt, beobachtet. Die Präparate wurden von Kahlbaum bezogen. Das Xylol destillierte bei 139—140°, nachdem es einige Stunden lang am Rückflusskühler über Natrium erhitzt worden war. $SnCl_4$-Pentahydrat wurde fertig bezogen,

das Tri- und Tetrahydrat wurden dargestellt durch Hinzufügen unter Kühlung berechneter Quantitäten Wasser zu Zinnchlorid; dasselbe destillierte bei 112·8—113·0°. Nachdem die Vermischung beendet war, trennten sich die beiden Schichten rasch, dank dem grossen Unterschied ihrer spezifischen Gewichte. Proben für die Analysen wurden mittels Pipette mit fein ausgezogener Spitze entnommen. Hierbei wurde aus der die wässerige Schicht enthaltenden Pipette nicht die ganze Flüssigkeitsmenge abgelassen, damit etwa mithineingekommene und in der Pipette aufgestiegene minimale Quantitäten der Xylolschicht nicht mit zur Analyse kommen könnten.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Titration nach Mohr ausgeführt; die Lösung wurde vorher mit Soda neutralisiert. Als Indikator diente K_2CrO_4.

Zinn wurde nach Löwenthal als SnO_2 bestimmt, nach Fällung mittels Ammoniumnitrat und kräftigem Ausglühen. Aus der Xylolschicht wurde das $SnCl_4$ durch Ausschütteln mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert.

II.

Ergebnisse der Untersuchungen.

Zwei Umstände konnten auf den Gang der Erscheinungen einwirken. Bekanntlich erleiden Zinnchloridlösungen im Laufe der Zeit Veränderungen, wobei sich Salzsäure bildet; damit ändert sich auch ihre Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Je höher die Konzentration der Lösung ist, desto schwerer erfolgt die Umwandlung.

Nach den Untersuchungen von E. W. Biron[1]) wird in Lösungen, welche 50—60 % $SnCl_4$ enthalten, überhaupt keine Veränderung durch die Zeit hervorgerufen; solche Lösungen erleiden eine anfängliche hydrolytische Spaltung. Nach Angaben desselben Autors lässt sich der Grad der Spaltung ungefähr bestimmen, wenn man HCl als Hauptprodukt derselben annimmt. Für eine 61 %ige Lösung beträgt die hydrolytische Spaltung 0·2 %. Anderseits weist Kowalewsky[2]) darauf hin, dass der Grad der Hydrolyse von der Temperatur abhängig ist: die Spaltung greift desto tiefer, je niedriger die Temperatur ist. Da die Versuche bei Temperaturen, die höher als 18°, und in Lösungen, die konzentrierter als 61 % vorgenommen wurden, so muss der Grad der Hydrolyse weit unter der angegebenen Zahl (0·2 %) geblieben sein. Nach Kowalewsky

[1]) Untersuchung der Chlorstannate. Dissertation.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 1.

leiten geschmolzene $SnCl_4$-Hydrate den Strom überhaupt nicht. Ausserdem finden sich in der Literatur Angaben, dass unter gewissen speziellen Umständen $SnCl_4$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Reaktion treten kann. So hat Smith[1]) gezeigt, dass beim Durchstreichen von Kohlenwasserstoff- und $SnCl_4$- oder $SbCl_3$-Dämpfen durch ein erhitztes Rohr Wasserstoffabspaltung eintreten kann. Aus Naphtalin ($C_{10}H_8$) ist auf diese Weise Dinaphtyl ($C_{16}H_{14}$) erhalten worden.

Deshalb wurde alles Xylol, das von den Versuchen nachgeblieben war, mit Wasser ausgeschüttelt, um darin befindliches $SnCl_4$ zu extrahieren, und mit $CaCl_2$ getrocknet. Es destillierte alles bei 139·5—140·5° über. Die Beilsteinsche Probe mit Kupferoxyd ergab nicht in allen Fällen eine schwache Färbung der Flamme. Demnach konnte in den Bedingungen, in welchen die Untersuchungen ausgeführt wurden, weder Hydrolyse des Zinnchlorids, noch eine Einwirkung desselben auf Xylol in irgend bemerkbarem Masse stattgefunden haben. Dass das $SnCl_4$ wirklich als solches in die Xylolschicht übergeht, wird noch dadurch bestätigt, dass das Verhältnis der Gewichtsprozente Cl zu denjenigen des Zinns dem Verhältnis von vier Atomen Cl zu einem Atom Sn den Grenzen der möglichen Genauigkeit entspricht.

Tabelle 1.

% Cl	% Sn	$\frac{\% \, Cl}{\% \, Sn}$	$\frac{Cl_4}{Sn}$
10·03	8·18	1·236	1·192
8·67	7·18	1·207	1·192

In allen folgenden Tabellen sind diese Bezeichnungen angenommen:

t = Temperatur bei der der Versuch ausgeführt wurde;
h = Dauer des Versuchs in Stunden;
n = Gewichtsprozente Cl in der wässerigen Schicht;
m = Gewichtsprozente Cl in der Xylolschicht;
k_1 = Verteilungskoeffizient;
k = Mittel aus zwei Beobachtungen;
$\frac{\Delta k}{\Delta t}$ = Temperaturkoeffizient, berechnet nach der Formel:

$$\frac{(k_t - k_0) \,.\, 100}{k_m t}, \text{ wo: } k_m = \tfrac{1}{2}(k_t + k_0).$$

Die Resultate der Beobachtungen sind hier graphisch dargestellt in einem Koordinatensystem, wobei die Abszisse die Temperatur während der Versuche, die Ordinate die entsprechenden Verteilungskoeffizienten darstellen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 467.

Tabelle 2.

System Xylol—$SnCl_4.5H_2O$.

t	h	n	m	k_1	k	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$
66°	4	40·30	0·08	503·8	504·4	3·51
	5	40·40	0·08	505·0		
80°	3	—	0·17	235·0	228·5	
	4	39·95	0·18	221·9		
97·5°	4	40·29	0·34	118·5	122·1	
	5	40·19	0·32	125·6		
111°	3	—	0·66	61·0	59·3	
	4	40·27	0·70	57·5		

Das Hydrat $SnCl_4.5H_2O$ ergab bei der Analyse 40·38% *Cl*
Berechnet 40·41% *Cl*.

Tabelle 3.

System Xylol—$SnCl_4.4H_2O$.

t	h	n	m	k_1	k	$\frac{\Delta k}{\Delta t}$
66°	3	41·88	0·92	45·5	45·3	2·47
	4	41·93	0·93	45·1		
80°	3	41·84	1·56	26·8	27·0	
	4	41·99	1·55	27·1		
100°	3	41·90	2·49	16·8	16·7	
	4	41·79	2·54	16·5		
111°	3	41·77	3·25	12.9	12·9	
	4	41·59	3·22	12·9		

$SnCl_4.4H_2O$ ergab bei der Analyse 42·37% *Cl*
Berechnet 42·60% *Cl*.

Tabelle 4.

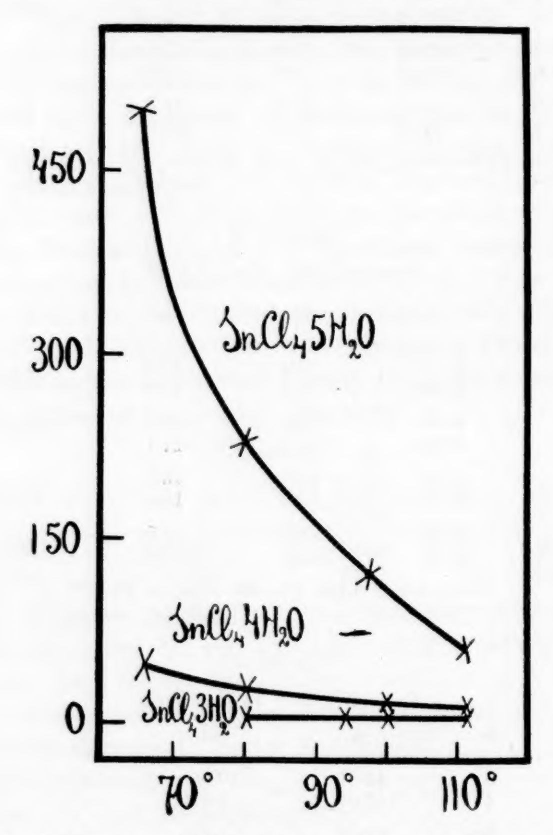
System Xylol—$SnCl_4.3H_2O$.

t	h	n	m	k_1	k
80°	3	43·34	10·03	4·3	4·4
	4	43·07	9·87	4·4	
94°	3	42·57	9·40	4·5	4·6
	4	42·52	9·25	4·6	
100°	3	42·72	10·80	4·0	4·1
	4	42·57	10·32	4·1	
111°	3	42·38	10·08	4·2	4·2
	4	42·24	9·98	4·2	

$SnCl_4.3H_2O$ ergab bei der Analyse 45·12% *Cl*.
Berechnet 45·04% *Cl*.

Bei Vergleichung der Kurven ist die Veränderung des Verteilungskoeffizienten bemerkenswert, die einerseits von dem Masse des Wasser-

gehaltes, anderseits von der Temperatur abhängig ist. Der Einfluss derselben ist für verschiedene Konzentrationen des $SnCl_4$ nicht der gleiche: während der Verteilungskoeffizient des Systems Xylol—$SnCl_4 . 5H_2O$ bei Erhöhung der Temperatur von 66 auf 111° beinahe zehnmal kleiner wird, kann man ihn beim Trihydrat (in den Grenzen der möglichen Genauigkeit der Beobachtung) für konstant halten.



Von Hantzsch[1]) und Sebaldt ist ein solcher Einfluss der Temperatur auf die Verteilung schon bei einer ganzen Reihe von Substanzen beobachtet worden.

Nach der Art ihrer Temperaturkoeffizienten kann man diese Verbindungen in zwei Gruppen stellen:

1. mit negativem Koeffizienten — Amine, Br, J, CO_2,
2. mit positivem Koeffizienten — $Fe(CNS)_3$, $Cr(CNS)_3$.

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 258 (1899).

Nach Hantzsch hat Piperidin in gelöstem Zustand einfache Moleküle. Deshalb hält er für die einfachste Erklärung die Annahme der Existenz von Hydraten in wässeriger Lösung, die in andern Lösungsmitteln nicht löslich sind und bei Erhöhung der Temperatur zerfallen. $Fe(CNS)_3$ und $Cr(CNS)_3$ bekunden eine grössere Neigung zur Bildung von Ätheraten als zur Association mit H_2O-Molekülen.

Bei Temperaturen, bei denen das Verhältnis $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ konstant ist, bestehen weder Hydrate, noch Ätherate. Bei Verbindungen, die einen bedeutenden Temperaturkoeffizienten besitzen, haben Hantzsch und Vagt[1]) einen starken Einfluss der Konzentration der Lösung auf den Verteilungskoeffizienten festgestellt.

Was speziell das Zinnchlorid anbelangt, so zeigt es, nach Angaben von Prof. W. A. Kistjakowsky[2]), keine Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen. So geben Bestimmungen des Molekulargewichts nach dem Kapillaritätskoeffizienten die normale Grösse für $SnCl_4$. Wenn in den Bedingungen, in welchen die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt worden sind, in einem der Lösungsmittel, im Wasser oder im Xylol, eine Polymerisation der Moleküle stattgefunden hätte, so müsste sie den höchsten Grad bei der grössten Konzentration der Lösung erreichen und auf den Verlauf der entsprechenden Kurve die grösste Einwirkung ausüben. Die erhaltenen Resultate widerstreiten jedoch einer solchen Voraussetzung.

Um die Gesamtheit der beobachteten Erscheinungen zu erklären, muss man die Fähigkeit des $SnCl_4$, in wässeriger Lösung leicht in ihre Bestandteile dissociierende Hydrate zu bilden, zulassen:

$$SnCl_4 . mH_2O \rightleftarrows SnCl_4 + mH_2O.$$

Nur das $SnCl_4$ verteilt sich zwischen den Lösungsmitteln, die Hydrate sind in Xylol unlöslich. Je höher die Temperatur, und je geringer die Wassermenge ist, desto weiter geht die Dissociation, desto mehr wächst das Quantum des freien $SnCl_4$, und verändert sich infolgedessen auch der Verteilungskoeffizient.

Bei 80° ist k gleich:

für $SnCl_4.5H_2O$	228·5
$SnCl_4.4H_3O$	27·0
$SnCl_4.3H_2O$	4·4

Der Einfluss der Temperatur äussert sich in verschiedener Weise: bei 66° erweist sich die im System $SnCl_4.5H_2O$—Xylol enthaltene

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 705 (1901).

[2]) Journ. d. russ. chem. Ges. **34**, 70.

Wassermenge als genügend um beinahe alles $SnCl_4$ in der wässerigen Schicht zurückzuhalten; mit dem Steigen der Temperatur jedoch beginnen die Hydrate zu dissociieren, und der Wert von k fällt zusehends.

Der Verlauf der nächsten Kurve zeigt, dass bei der in $SnCl_4.4H_2O$ enthaltenen Wassermenge die Hydrate schon bei 66° in beträchtlichem Masse dissociiert sind, und dass mit Erhöhung der Temperatur die Dissociation einem gewissen Grenzwert zustrebt.

Den konstanten Wert des Verteilungskoeffizienten für das System $SnCl_4.3H_2O$—Xylol kann man damit erklären, dass hier in der wässerigen Schicht keine Hydrate mehr vorhanden sind, sie sind vollständig dissociiert.

Diese Annahme wird durch Meierhofers[1]) Angaben gestützt. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass das Hydrat $SnCl_4.3H_2O$ sich bei seiner Schmelztemperatur (83°) zersetzt und sich in zwei Schichten scheidet; die obere Schicht besteht aus einer Lösung von $SnCl_4$ in Wasser, die untere aus einer Lösung von Wasser in $SnCl_4$. Beim Steigen der Temperatur vermischen sich wieder die beiden Schichten.

Diese Untersuchungen sind auf Vorschlag und unter der Leitung von E. W. Biron ausgeführt, und der Autor fühlt sich verpflichtet, ihm hiermit seinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

[1]) Chem. Centralblatt 1891, II, 452.

St. Petersburg, Universität, Oktober 1906.

Bücherschau.

Der chemische Unterricht an der Schule und der Hochschulunterricht für die Lehrer der Chemie von C. Duisberg. 48 S. Leipzig, O. Spamer 1906. Preis M. —.80.

Bekanntlich hat sich die Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte seit einer Anzahl von Jahren eifrig und eingehend mit der Frage des naturwissenschaftlichen Unterrichtes an den Mittelschulen beschäftigt. Die vorliegende Schrift ist das Material, das der Berichterstatter über Chemie vorgelegt hat, und es muss mit grossem Danke begrüsst werden, dass es der Allgemeinheit zugänglich gemacht worden ist. Da der Verfasser als Angehöriger der Technik ausser aus seiner eigenen Schülerzeit keine unmittelbaren Erfahrungen zur Verfügung gehabt hat, so hat er Fragebogen an Universitäts- und Hochschulprofessoren sowie Mittelschul-Lehrerkollegien geschickt und das reichliche, auf solche Weise gewonnene Material zu einem Gesamtbilde der vorhandenen Ansichten und Forderungen vereinigt.

Mit dem Ergebnis, zu welchem der Verfasser kommt, kann sich der Berichterstatter zu seiner Freude in den meisten Fällen einverstanden erklären. Der schwierigste Punkt ist die Angliederung der Chemie an die Nachbarwissenschaften. Einerseits wird die Chemie vorwiegend als beschreibende, anderseits vorwiegend als rationelle Wissenschaft aufgefasst und demgemäss einerseits mit Mineralogie und Biologie, anderseits mit Physik und Mathematik vereinigt. Der Verfasser steht auf dem ersteren Standpunkte, wobei er sich übrigens redlich bemüht, den von ihm im wesentlichen anerkannten Forderungen der rationellen (oder physikalischen) Chemie gerecht zu werden. Am besten wird es wohl auch hier sein, beide Wege offen zu halten, weil ja der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft selbst unausgeprägte Übergangsformen zeigt.

Die von vielen Akademikern ausgedrückte Meinung, dass besondere Einrichtungen zur Ausbildung von Chemielehrern an den Hochschulen entbehrlich seien, rührt vermutlich von solchen her, bei denen solche Einrichtungen nicht bestehen, und die nicht gewillt sind, sie anzuordnen. Wo sie bestehen, hat man ihren ausserordentlich grossen Nutzen alsbald erkannt. Der Referent hat beide Zustände seinerzeit studieren können und muss betonen, dass die als ausreichendes Hilfsmittel angegebene Individualisierung der künftigen Lehrer beim Laboratoriumsunterricht nur sehr unvollkommen ausgeführt werden kann. Es handelt sich hierbei immer um blosse Zugeständnisse; etwas Ganzes und Sachgemässes kann nur bei spezieller Organisation erzielt werden.

Sehr einverstanden darf man mit dem Hinweis sein, dass das übliche grosse Kolleg über organische Chemie für den Lehrer ganz ungeeignet ist. Hier treffen übrigens mehrere Bedürfnisse zusammen. Auch für den Mediziner wäre in diesem Falle weniger bedeutend mehr. In gleicher Weise muss die Ablehnung der bisher geforderten Ausbildung der Lehrer in der analytischen Chemie gut geheissen werden; nichts führt leichter zu gedankenloser Schematisierung, als die übliche qualitative Analyse mit ihrer auf Ionenreaktionen beschränkten Technik.

Endlich muss anerkennend erwähnt werden, dass der Verfasser bei jeder Gelegenheit für möglichste Freiheit und Selbständigkeit in der Ausbildung, dem Examen und der Berufsarbeit des Lehrers selbst eintritt. An unsern Universitäten haben wir die unvergleichlichen Erfolge der Freiheit nun endlich allgemein erkannt und anerkannt; wie lange soll es noch dauern, bis wir dies erprobte und wundervolle Hilfsmittel auf die Mittelschulen anzuwenden wagen? *W. O.*

Verhandlungen der internationalen Konferenz über elektrische Masseinheiten, abgehalten in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg vom 23. bis 25. Oktober 1905. 66 S. Berlin, gedruckt in der Reichsdruckerei 1906.

Der wichtigste Fortschritt, den diese Beschlüsse enthalten, ist das Aufgeben einer in den frühern Definitionen enthaltenen Überbestimmung. Statt dreier Einheiten werden nur zwei definiert; man betrachtet somit die Einheit des Erg als noch nicht genau genug bekannt, um mittels einer einzigen elektrischen Einheit das gesamte System der elektrischen Masse zu definieren. Dies wäre bekanntlich möglich und ausreichend, wenn man die Einheit der Energie als gegeben annimmt. So enthält das von der internationalen Konferenz angenommene System noch implicite eine Definition des Erg. Praktisch kommt diese bei der sogenannten absoluten Bestimmung des Ohm zur Wirkung, und es wäre wohl einer eingehenden rechnerischen und experimentellen Untersuchung wert, wie weit die Genauigkeit der verschiedenen Bestimmungsweisen des Erg geht.

Als eine der Einheiten ist das Ohm beibehalten worden, zweifellos wegen der leichten Vergleichbarkeit metallischer Widerstände. Die Schwierigkeit liegt hier auf der andern Seite, nämlich in der experimentellen Herstellung der absoluten Einheit.

Von den beiden übrigen Einheiten ist das Ampère beibehalten, das Volt ist dagegen zum Range einer sekundären Einheit verurteilt worden. Grundsätzlich scheint dem Berichterstatter hierin ein Missgriff zu liegen, weil zur Definition der Stromstärke wieder das Gewicht eines Silberniederschlages dienen soll, welcher nicht die Stromstärke selbst, sondern ihr Zeitintegral misst. Von seiten des amerikanischen Vertreters ist der rationellere Vorschlag gemacht worden, das Volt durch ein genau definiertes umkehrbares Element, etwa das Westonsche, zu bestimmen, und es ist aus den ausführlich wiedergegebenen Verhandlungen nicht recht ersichtlich, warum dieser wohlbegründete Vorschlag durchgefallen ist. Es ist im übrigen gewiss für den Elektrochemiker besonders interessant, festzustellen, dass beide rivalisierenden Einheiten auf elektrochemischem Wege experimentell definiert sind: die Stromstärke wird durch eine chemische Kapazitätsgrösse und ihr elektrisches Äquivalent, nämlich durch das elektrochemische Äquivalent des Silbers festgelegt, während die Definition des Volt auf Grund einer bestimmten Kette auf die Festlegung der elektrischen Intensitätsgrösse, des Potentials, durch den entsprechenden chemischen Wert, das chemische Potential der Kettenreaktion hinauskommt.

Die Beschlüsse der Konferenz lauten:

1. Es sollen nur zwei elektrische Einheiten als Grundeinheiten gewählt werden.

2. Als elektrische Grundeinheiten werden das internationale Ohm, dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule, und das internationale Ampère, dargestellt durch einen Silberniederschlag, angenommen.

3. Das internationale Volt ist diejenige elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand ein internationales Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von einem internationalen Ampère erzeugt.

Hieran schliessen sich mehrere Ausführungsbestimmungen, die sich wesentlich auf künftig vorzunehmende Arbeiten beziehen und daher übergangen werden können.

W. O.

Der **Wert der Wissenschaft** von H. Poincaré. Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übertragen von E. Weber. Mit Anmerkungen von H. Weber. IV + 252 S. Leipzig, B. G. Teubner 1906. Preis geb. M. 3.60.

Vor einigen Jahren hatte H. Poincaré ein Buch über Wissenschaft und Hypothese herausgegeben, das viel Beachtung fand und durch F. und L. Lindemann, eine Vereinigung männlicher und weiblicher Tätigkeit, deutsch herausgegeben wurde (**49**, 254). In gleicher Weise ist hier ein Paar bei der deutschen Ausgabe des neuen Buches vereinigt, nur dass es in diesem Falle Vater und Tochter sind. Auch hier hat einer von ihnen Anmerkungen zugefügt, welche einzelne Punkte aufklären und dem deutschen Leser näher bringen.

Die Tendenz und Aufgabe des Buches lässt sich am besten mit denen der Bücher von Mach in Vergleich setzen, nur mit dem sehr erheblichen Unterschiede, dass Mach Physiker und Sinnesphysiolog ist, H. Poincaré dagegen Mathematiker. So treten bei beiden wesentlich verschiedene Haupttendenzen in den Vordergrund: bei Mach die praktisch-biologische Seite der Wissenschaft, bei Poincaré die logisch-formale. In letzter Linie treffen beide wieder zusammen, denn auch bei Poincaré erscheint die Gesamtheit der Wissenschaft schliesslich als die Lösung eines Minimumproblemes in bezug auf die Einfachheit und Zweckmässigkeit der gemachten Annahmen und dadurch bedingten Gesetze; um so lehrreicher ist es, die verschiedenen Wege zu betrachten.

Der Inhalt gliedert sich in drei Teile. Der erste behandelt die mathematischen Wissenschaften, und zwar: Anschauung und Logik in der Mathematik; das Mass der Zeit: der Begriff des Raumes; der Raum und seine drei Dimensionen. Im zweiten Teile werden die physischen Wissenschaften erörtert: die Analysis und die Physik; die Astronomie; Geschichte der mathematischen Physik; die gegenwärtige Krisis der mathematischen Physik; die Zukunft der mathematischen Physik. Der dritte Teil endlich diskutiert den Wert der Wissenschaft in den Kapiteln: Ist die Wissenschaft künstlich? und die Wissenschaft und die Wirklichkeit. Ausgedehnte Anmerkungen von H. Weber schliessen das Werk.

Einen kurzen Bericht über den Inhalt zu geben, verbietet sich bei dessen Reichtum und Mannigfaltigkeit. In der Hauptsache handelt es sich um eine Ergänzung und in manchen Teilen eine Vertiefung des oben genannten frühern Werkes. Der deutsche Text liest sich nicht eben glatt, da die charakteristische Rhetorik des französischen Vortrages, der ein deutsches Äquivalent kaum entspricht, in der Übersetzung beibehalten worden ist und in dieser ein wenig stilwidrig wirkt. Doch entschädigt der Reichtum und die Schärfe des Inhaltes ausgiebig hierfür. Für die künftige allgemeine empirische Wissenschaftslehre wird unter allen Umständen diese Darstellung der mathematischen Arbeit seitens eines ihrer berufensten Vertreter ein sehr wertvolles Material sein, und dem gegenwärtig so lebendig gewordenen philosophischen Bedürfnis der Naturwissenschaftler bietet das Buch gesunde Kost, wenn auch zuweilen fremdartigen Geschmackes.

S. 145 muss es statt **Maxwell-Bartholdi** heissen **Maxwell-Bartoli**.

Von dem eingangs erwähnten Buch: **Wissenschaft und Hypothese** ist inzwischen die zweite Auflage der deutschen Ausgabe erschienen. *W. O.*

Notions fondamentales de chimie organique par Ch. Moureu. 2. ed. 320 S. Paris, Gauthier-Villars 1906. Preis Fr. 7.50.

Dies ist eine nur wenig veränderte Ausgabe des Werkes, das seinerzeit (42, 512) angezeigt worden ist. Die dort gemachten Bemerkungen gelten unverändert auch für die neue Ausgabe. *W. O.*

Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential und seine Anwendungen auf chemische und physikalische Gleichgewichtsprobleme, eingeleitet durch zwei Vorträge über nichtverdünnte Lösungen und über den osmotischen Druck von J. J. van Laar. VIII + 119 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1906. Preis M. 3.50.

In äusserst lebhafter Sprache, aber mit (teilweise) sehr guten Gründen tritt der Verfasser dafür ein, an Stelle der Begründung physikochemischer Ableitungen auf den Begriff des osmotischen Druckes die mittels der Gibbsschen thermodynamischen Funktionen, insbesondere der chemischen Energie, d. h. der Gesamtenergie, vermindert um die thermische TS und die Volumenergie PV, zu setzen.

Die vorausgeschickte Polemik gegen den osmotischen Druck erscheint ein wenig übertrieben, doch ist immerhin die auf dem chemischen Potential beruhende Betrachtung allgemeiner und bei entsprechender Vorsicht auch strenger.

Allerdings wird in der Darstellung nicht so deutlich, wie es wünschenswert wäre, hervorgehoben, dass die angenommenen expliziten Funktionen für das chemische Potential in seiner Abhängigkeit von der Konzentration oder vom Molenbruch keinen Anspruch auf absolute Strenge haben, sondern probeweise oder annähernde Ansätze sind, ebenso wie die Glasgleichung für verdünnte Lösungen. Hält man aber diesen Umstand im Auge, so wird man in dem Büchlein, welches durchaus klar und auch für den Anfänger leicht zugänglich geschrieben ist, vielerlei Belehrung und Anregung finden. Unter allen Umständen ist es erfreulich, dass der Verfasser, der sich seit vielen Jahren bemüht, die von ihm für die als die besten erfahrenen Wege auch den Fachgenossen zu öffnen, den Mut nicht verliert, wenn auch die Erfolge langsamer eintraten, als er erwartet und gehofft hat. *W. O.*

Encyclopédie scientifique des aide-mémoire, dir. Léauté. Paris, Gauthier-Villars et Masson & Cie. Preis p. Fr. 3.—.

Von der mehrfach angezeigten Sammlung sind inzwischen die folgenden Bändchen erschienen, deren einige für die Leser der Zeitschrift ein näheres Interesse haben: P.-Th. Muller, lois fondamentales de l'électrochimie. — L.-M. Grandereye, l'industrie de l'or. — P. Nicolardot, le vanadium. — P. Truchot, les petits métaux (titane, tungstène, molybdène). — P. Jeancard et C. Satie, abrégé de la chimie des parfums. *W. O.*

Zur Dynamik der Tautomerie.

I. Brillantgrün.

Von

N. V. Sidgwick und **T. S. Moore**.

Bei der Untersuchung tautomerer Substanzen ist es vor allem von Wichtigkeit, den Zustand derselben in der Lösung kennen zu lernen. Zu diesem Zweck sind verschiedene physikalische Eigenschaften benutzt worden, insbesondere die elektrische Leitfähigkeit. Der Eigenschaft, die am meisten ins Auge fällt, der Farbe, hat man aber von diesem Gesichtspunkte aus bis jetzt nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Es scheint allgemein die Ansicht zu herrschen, eine genügende Genauigkeit bei kolorimetrischen Messungen sei nicht zu erreichen. Nach unserer Erfahrung ist dies nicht der Fall. Die Methode, die schon in einigen Fällen zur Messung von Gleichgewichtszuständen benutzt worden ist, dient ebensogut auch für die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten. In diesem Fall sind die Beobachtungen freilich weniger genau, da man nicht das Mittel aus mehrern Messungen nehmen kann; doch stehen die Resultate kaum hinter denen anderer Methoden.

In der folgenden Arbeit teilen wir einige Versuche mit, auf kolorimetrischem Wege einen Einblick in die Umwandlungen tautomerer Substanzen zu gewinnen.

Als Untersuchungsmaterial wurde das Brillantgrün (das oxalsaure Salz des Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinols) gewählt, eine Substanz, die leicht in genügender Reinheit zu erhalten ist.

Die Messungen wurden in einem Donnanschen Kolorimeter[1]) auf folgende Weise ausgeführt. Das eine Rohr wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Höhe gefüllt. In das andere wurde die Vergleichsflüssigkeit gebracht, eine Lösung desselben Farbstoffes von annähernd bekanntem Gehalt, deren Niveau immer so eingestellt wurde, dass die beiden Rohre dieselbe Farbe zeigten. Da die Lösung im ersten Rohr nur eine einzige gefärbte Substanz enthält,

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 465 (1896).

so gibt die Höhe der Vergleichsflüssigkeit ein direktes Mass der Konzentration dieser Substanz. Die Stärke der Flüssigkeit im zweiten Rohr genau zu kennen, ist nicht nötig, solange dieselbe während eines Versuchs unverändert bleibt.

Die Methode bietet mancherlei Vorteile, besonders darin, dass die Menge anderer (farbloser) Reagenzien beliebig variiert werden kann, ohne die Genauigkeit zu beeinflussen, was z. B. bei der Leitfähigkeitsmethode nicht der Fall ist. Nur ist die Konzentration des gefärbten Stoffes durch die Notwendigkeit begrenzt, eine Farbe zu erhalten, die weder zu hell, noch zu dunkel ist, um genaue Messungen zu gestatten. Bei unsern Versuchen mit Brillantgrün schwankte die ursprüngliche (d. h. maximale) Konzentration des Farbstoffes zwischen $^1/_{50000}$-norm. und $^1/_{100000}$-norm. Unter dieser Einschränkung liefert die Methode ganz befriedigende Resultate und scheint sich auch auf andere Reaktionen ausdehnen zu lassen, an denen nur eine gefärbte Substanz teilnimmt.

Das Kolorimeter war von Köhler in Leipzig gemacht. Wir sind Herrn Dr. Veley sehr verbunden, der die Güte hatte, uns das Instrument zur Verfügung zu stellen.

Wir haben im allgemeinen nach den Vorschriften von Donnan gearbeitet und nur in einem Punkte eine Veränderung gemacht. Wenn der Apparat absolut symmetrisch angeordnet wäre, müsste die Farbintensität der Länge der Vergleichssäule genau proportional sein. Dies ist aber, wie Donnan bemerkt, nicht der Fall; denn das Licht, das die massgebende Flüssigkeit passiert hat, muss weiter durch den zweiten Spiegel gehen, wobei es etwas an Intensität verliert. Hierfür ist eine Korrektion nötig, die nach Donnan so auszuführen ist, dass man die beobachtete Länge durch eine Konstante vermehrt, die aber nur ganz klein (etwa 1—2 mm) ausfällt. Man kann aber noch leichter auf mechanischem Wege diese Korrektion machen. Man bringt in die beiden Zylinder dieselbe Flüssigkeit und sucht eine solche Stellung der Lichtquelle, dass, wenn das Gesichtsfeld homogen erscheint, die beiden Säulen gleich hoch sind. Unter diesen Umständen ist die Lichtabsorption des Spiegels durch die etwas stärkere Beleuchtung dieser Seite des Apparats kompensiert, und die Donnansche Korrektion fällt weg.

Die Vergleichsflüssigkeit bestand aus einer ca. $^1/_{150000}$-norm. Brillantgrünlösung mit 0·1 $^0/_0$ Essigsäure versetzt. Der Zusatz von Essigsäure hat den Zweck, die Lösung gegen etwaige, aus dem Glas herstammende Spuren von Alkali zu schützen; er bewirkt eine ganz kleine Verminderung der Farbe, die aber schon nach einigen Stunden zum Stillstand kommt. Im Apparat nimmt die Farbintensität dieser Lösung

sehr langsam zu, wahrscheinlich infolge einer Verdunstung; diese Veränderung ist aber erst nach mehrern Tagen bemerkbar, so dass während eines Versuchs, der in keinem Fall länger als 24 Stunden dauerte, ein daraus entstandener Fehler nicht zu befürchten war.

Da diese sehr verdünnten Lösungen sowohl gegen Alkalien, als auch gegen Säuren ausserordentlich empfindlich sind, muss man Sorge tragen, Spuren von solchen Substanzen auszuschliessen. Zur Darstellung der Lösungen wurde daher immer kohlensäurefreies Leitfähigkeitswasser benutzt, dessen Leitfähigkeit etwa $1{\cdot}5.10^{-6}$ Einheiten betrug. Zum Aufbewahren der Lösungen dienten Kjeldahlsche Flaschen aus Jenaer Glas. Sie wurden mehrere Stunden mit 10—20%iger Schwefelsäure, dann sechs Stunden mit Wasser und schliesslich ebensolange mit sehr verdünnter Malachitgrünlösung gekocht; nur solche wurden genommen, die unter diesen Umständen keine erhebliche Abnahme der Farbe zeigten. In solchen Flaschen ist die Abgabe von Alkali äusserst langsam. Eine $^1/_{20000}$-norm. Brillantgrünlösung hatte nach acht Wochen erst 20% an Farbe verloren, entsprechend 0·04 mg Natron.

Der angewandte Farbstoff war das Brillantgrün, das oxalsaure Salz des Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinols. Dasselbe entsteht aus einem Molekül Carbinol und einem Molekül Säure, ohne Abspaltung von Wasser. Seine Konstitution kann durch die Formel:

$$C_6H_5 - C \begin{cases} {}^pC_6H_4 . N(C_2H_5)_2HOH \\ {}^pC_6H_4 = N(C_2H_5)_2 - O.CO.COOH \end{cases}$$

ausgedrückt werden. Die Reinigung dieser Substanz, und insbesondere die Prüfung derselben auf Reinheit, bieten einige Schwierigkeiten. Ihre Verunreinigungen können nämlich dreierlei Art sein; erstens andere, besonders homologe Farbstoffe; zweitens Säuren und Basen; drittens Substanzen indifferenter Natur, wie z. B. Wasser. Nun handelt es sich, wie unten gezeigt wird, bei unsern Versuchen immer nur um relative Konzentrationen; eine genaue Kenntnis der anfänglichen Stärke der Farbstofflösung ist nicht nötig, da dieselbe auf die erhaltenen Konstanten keinen Einfluss ausübt. Deshalb ist die Anwesenheit von indifferenten Verunreinigungen ohne Bedeutung. Ferner ist in allen Fällen ein so grosser Überschuss an Säure, bzw. Alkali verwendet worden, dass im Vergleich damit etwaige mit dem Farbstoff hineingeführte Spuren derselben vernachlässigt werden können. Dagegen ist es von Wichtigkeit, alle Spuren anderer gefärbter Substanzen auszuschliessen, und ganz sicher zu werden, dass man nicht mit einem Gemische von verschiedenen Farbstoffen zu tun hat. Solche Substanzen sind aber

durch die Elementaranalyse kaum nachzuweisen, wegen der komplizierten Zusammensetzung der Verbindung. Wir haben daher das käufliche Brillantgrün, das übrigens schon ziemlich rein aussieht, zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert und die beiden Proben in bezug auf die Eigenschaften, die für unsere Zwecke wichtig sind, miteinander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die Farbintensität durch die Reinigung um etwa 9% erhöht wird; dagegen bleiben sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit des Salzes mit Alkali, als auch die des Carbinols mit Säure, nach dieser Behandlung unverändert. Daraus folgt, dass die Substanz keine Verunreinigungen enthält, die die Geschwindigkeiten beeinflussen können. Es wurde daher von einer weitern Reinigung abgesehen; die Mehrzahl der Versuche wurde mit der käuflichen Substanz ausgeführt.

Von diesem Farbstoff wurde zuerst eine $^1/_{1000}$-norm. Lösung dargestellt (0·492 g pro Liter) und 10 ccm davon auf 200 ccm verdünnt. Für jeden Versuch wurden 10 ccm dieser $^1/_{20000}$-norm. Lösung in den Zylinder des Kolorimeters gebracht, etwas Wasser[1]) zugegeben und die Höhe der Vergleichssäule gewöhnlich als Mittel aus vier Ablesungen bestimmt. Dann wurde die nötige Menge Säure oder Alkali zugesetzt, das Ganze auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und die Farbe gegen die Vergleichsflüssigkeit von Zeit zu Zeit gemessen.

Die Einstellung der Temperatur in diesen Versuchen ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Wir beabsichtigen, einen passenden Thermostaten aufzubauen, haben aber bis jetzt die Regulierung mit der Hand ausgeführt, durch Abdrehen des Brenners nach jeder Messung oder eventuell durch Herausnehmen und Erwärmen, bzw. Abkühlen des Zylinders usw. Auf diese Weise kann man die Temperatur innerhalb $^4/_{10}{}^0$ halten. Die Versuchstemperatur war immer 21·2°.

Die Genauigkeit dieser Beobachtungsmethode ist unter geeigneten Bedingungen auffallend gross. Sie hängt aber in hohem Grade von der Übung des Beobachters ab. Sie ist natürlich am grössten, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit ihre Farbe während der Messungen nicht ändert, da man das Mittel aus mehrern Messungen nehmen kann. In solchen Fällen liegen die sukzessiven Ablesungen eines einzigen Beobachters fast immer innerhalb 1 mm, was durchschnittlich einem Fehler

---

[1]) Die Zylinder des Kolorimeters waren von konstantem Durchmesser, also die Höhe der Säule ihrem Volumen genau proportional. Daher sollte die abgelesene Farbintensität einer gegebenen Menge Farbstofflösung durch Verdünnung mit Wasser unverändert bleiben. Durch wiederholte Versuche haben wir uns überzeugt, dass dies tatsächlich der Fall war.

von 1 % entspricht. Es stellte sich aber heraus, dass die Zahlen, die verschiedene Beobachter erhalten, ziemlich weit voneinander entfernt liegen. So waren die Messungen von dem einen von uns (M.) immer um einige Prozente niedriger als die von dem andern (S). Nach mehrern Versuchen überzeugten wir uns, dass das Verhältnis der beiden Messungen immer dasselbe blieb, unabhängig von ihrem absoluten Wert. Wie genau dieses Verhältnis ist, zeigt die nachstehende Tabelle.

Ablesung von		N.V.S.	Ablesung von		N.V.S.
N.V.S.	T.S.M.	T.S.M.	N.V.S.	T.S.M.	T.S.M.
13·67	12·71	1·076	8·61	8·11	1·062
13·51	12·54	1·077	7·47	7·03	1·063
11·85	11·11	1·067	6·90	6·41	1·076
11·83	11·11	1·065	6·70	6·30	1·063
11·72	10·92	1·073	5·80	5·41	1·072
11·72	10·91	1·074	5·18	4·81	1·077
11·72	10·92	1·073		Mittel	1·071

Wie aus den unten entwickelten Formeln hervorgeht, hängen die Werte der Konstanten von den relativen Konzentrationen ab, nicht von ihrem absoluten Wert. Mit andern Worten, die Konstanten sind von der gebrauchten Einheit der Konzentration unabhängig. Aus diesem Grunde sollten zwei Beobachter, obgleich sie abweichende Messungen erhalten, doch untereinander übereinstimmende Resultate bekommen, solange dieses charakteristische Verhältnis sich nicht ändert. Wir haben daher in mehrern Fällen die Ablesungen abwechselnd gemacht und auf diese Weise für jeden Versuch zwei Reihen von Zahlen erhalten, die, wie aus den Seite 397—400, 404—406 gegebenen Tabellen ersichtlich ist, innerhalb der Versuchsfehler zu derselben Konstante führen.

Die Möglichkeit, so genaue Werte des Verhältnisses zu bekommen, wird nur nach einiger Übung erreicht und verschwindet bald, wenn man einige Zeit mit dem Apparat nicht arbeitet. So fanden wir nach den Ferien, in denen wir während fünf Wochen keine Messungen gemacht hatten, dass unsere Zahlen ganz unsicher waren, und erst nach mehrtägiger Übung wurde das alte Verhältnis wieder hergestellt. Die Erlangung dieses konstanten Verhältnisses bietet eine sichere Gewähr, dass die Messungen zuverlässig geworden sind.

Handelt es sich um die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten, so ist der Versuchsfehler etwas grösser, da es nicht mehr möglich ist, die Ablesungen zu wiederholen; und in diesem Fall kann man die Genauigkeit nur aus der Übereinstimmung der erhaltenen Konstanten ermitteln. Es zeigte sich, dass, wenn man von den Unregelmässigkeiten absieht, die in der üblichen Weise am Anfang der Reaktion auftreten,

die Abweichungen der Konstanten vom Mittel in der Regel 4% nicht überschreiten.

Die Untersuchung zerfällt in drei Teile:

1. Einwirkung von Alkali auf das Farbsalz.
2. Einwirkung von Säure auf das Farbsalz.
3. Einwirkung von Säure auf das Carbinol.

1. Einwirkung von Alkali auf das Farbsalz.

Es ist von Hantzsch und Osswald[1]) gezeigt worden, dass, wenn man die Salze der Triphenylmethanfarbstoffe mit Alkali versetzt, die Farbe, und damit auch die Leitfähigkeit nicht sofort verschwinden, sondern erst nach einiger Zeit, was sie der Umlagerung einer intermediär gebildeten echten Ammoniumbase zuschreiben. Sie haben diese Umwandlung mittels der Leitfähigkeit verfolgt, und aus ihren Resultaten hat dann Gerlinger[2]) gezeigt, dass unter gewissen Annahmen die Zahlen einer Reaktion zweiter Ordnung entsprechen. Da es sich um eine dissociierte Substanz (die Farbbase) handelt, ist zu erwarten, dass die betreffenden Moleküle Hydroxyl und das Kation des Farbstoffes sind. Durch unsere Versuche wird dieser Schluss bestätigt. Wir arbeiteten mit einem grossen Überschuss an Alkali, damit die Konzentration des Hydroxyls während des Versuchs als konstant betrachtet werden konnte. Unter diesen Umständen verläuft die Reaktion nach der ersten Ordnung, und zwar ist die Konstante der angewendeten Menge Alkali proportional.

Für jeden Versuch wurden 10 ccm $^1/_{20000}$-norm. Brillantgrünlösung im Rohr des Apparats mit einer bestimmten Menge Alkali versetzt und mit Wasser auf 50 ccm verdünnt. Das Alkali war kohlensäurefreies Natron, aus dem Metall in einer Wasserstoffatmosphäre dargestellt; seine Stärke betrug 0·0281-norm. Die Versuchstemperatur war 21·2°.

Es sei A die ursprüngliche Höhe der Vergleichssäule, und x die Höhe derselben nach Zeit[3]) t. Für eine monomolekulare Reaktion muss die Abnahme der Konzentration (und daher auch der Farbe) der vorhandenen Menge proportional sein; das heisst $-\frac{dx}{dt} = kx$; woraus man durch Integration $k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{x}$ erhält. Um den Einfluss anfänglicher Störungen auszuschliessen, wurde die Berechnung von k nicht mit dem Beginn des Versuchs, sondern erst etwas später begonnen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 278 (1900). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3958 (1904).

[3]) Die Zeitmessungen werden auf 10 Sekunden abgerundet. Der Bequemlichkeit halber sind die Zahlen in Minuten und Dezimalen derselben angegeben; sie sind wahrscheinlich bis zur ersten Dezimalstelle genau.

Versuch 1.

Alkali 0·58 ccm.
Ursprüngliche Konzentration 11·76 cm.
K berechnet für A = 7·79 cm.

t	x	$\frac{1}{t}\log\frac{A}{x}$
0	7·79	—
5·25	6·80	[0·0112]
6·33	6·60	0·0114
10	5·90	0·0121
11·17	5·75	0·0118
15·75	5·06	0·0119
16·75	4·84	0·0123
20·17	4·50	0·0118
21·5	4·33	0·0119
25	3·90	0·0120
26·67	3·82	0·0116
31·83	3·25	0·0119
32·83	3·11	0·0121
39	2·82	0·0113
40·25	2·62	0·0118
45·67	2·31	0·0116
46·67	2·24	0·0116
		Mittel 0·0118

Versuch 3.

Alkali 1·56 ccm.
Ursprüngliche Konzentration 11·7 cm.
K berechnet für A = 8·04 cm.

t	x	$\frac{1}{t}\log\frac{A}{x}$
0	8·04	—
1	7·49	0·0308
1·83	7·10	0·0295
3·83	6·30	[0·0277]
5	5·75	0·0291
6·83	5·09	0·0302
8	4·65	0·0297
9·33	4·06	[0·0318]
10·5	3·95	0·0294
11·83	3·50	0·0305
13·17	3·13	0·0311
14·33	2·90	0·0309
15·5	2·65	0·0311
16·33	2·50	0·0311
		Mittel 0·0303

Versuch 4.

Alkali 2·09 ccm.
Ursprüngliche Konzentration 11·7 cm.
K berechnet für A = 7·90 cm.

t	x	$\frac{1}{t}\log\frac{A}{x}$
0	7·90	—
3·5	5·62	[0·0423]
4·5	5·20	0·0404
5·92	4·62	0·0394
6·83	4·21	0·0400
7·67	3·93	0·0395
8·83	3·47	0·0405
10·42	3·04	0·0398
11·67	2·70	0·0400
12·83	2·41	0·0402
		Mittel 0·0400

Versuch 2.

Alkali 1·01 ccm.
Ursprüngliche Konzentration 11·7 cm.
K berechnet für A = 9·52 cm.

t	x	$\frac{1}{t}\log\frac{A}{x}$
0	9·52	—
6·67	6·76	[0·0223]
7·67	6·58	0·0209
10·25	5·74	[0·0214]
11·25	5·58	0·0206
13·33	5·19	0·0198
14·33	4·91	0·0201
16·5	4·40	0·0203
17·5	4·20	0·0203
20·5	3·62	0·0205
21·67	3·50	0·0201
24·00	3·18	0·0198
25·00	3·02	0·0199
27·83	2·65	0·0200
29·17	2·37	0·0207
		Mittel 0·0202

Versuch 5.

Alkali 2·50 ccm.
Ursprüngliche Konzentration 11·7 cm.
K berechnet für A = 6·97 cm.

t	x	$\frac{1}{t}\log\frac{A}{x}$
0	6·97	—
1·42	6·04	[0·0438]
2·42	5·31	0·0488
3·42	4·76	0·0484
4·42	4·29	0·0477
5·33	3·93	0·0467
6·42	3·52	0·0462
7·25	3·17	0·0472
8·25	2·88	0·0465
9·25	2·55	0·0472
10·25	2·19	0·0491
11·42	2·00	0·0475
		Mittel 0·0475

Versuch 6.

Alkali 3·00 ccm.
Ursprüngliche Konzentration 11·7 cm.
K berechnet für A = 8·23 cm.

t	x	$\frac{1}{t}\log\frac{A}{x}$
0	8·23	—
2·17	5·92	[0·0659]
3·17	5·32	0·0598
4	4·69	0·0611
4·83	4·17	0·0611
5·83	3·72	0·0592
6·83	3·32	0·0577
7·67	2·97	0·0577
8·75	2·60	0·0572
9·83	2·30	0·0563
		Mittel 0·0588

Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. In derselben bedeutet n die Anzahl ccm Alkali, und k die entsprechende Geschwindigkeitskonstante. Die Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen ergibt sich aus der Konstanz des Ausdrucks $\frac{k}{n}$.

Vers.-Nr.	n	k	$\frac{k}{n}$
1	0·58	0·0118	0·0203
2	1·01	0·0202	0·0200
3	1·56	0·0303	0·0194
4	2·09	0·0400	0·0191
5	2·50	0·0475	0·0190
6	3·00	0·0588	0·0196
		Mittel	0·0196

Es ist also die Geschwindigkeit der Carbinolbildung dem Produkt aus den Konzentrationen des Farbstoffs und des Alkalis proportional. Da bei der grossen Verdünnung beide Substanzen praktisch vollständig dissociiert sind, können wir annehmen, dass diese Konzentrationen denen des Kations des Farbstoffs, bzw. des Hydroxyls gleich sind.

Wir sind aber keineswegs berechtigt, wie schon Goldschmidt[1]) gezeigt hat, aus diesem Resultat den Schluss zu ziehen, dass die Ionen direkt zum Carbinol, ohne intermediäre Bildung der undissociierten Farbbase, zusammengehen. Der Fall ist ganz ähnlich denjenigen, die Dimroth[2]) bei seinen Triazolen, sowie vor mehrern Jahren Walker und Hambly[3]) beim Übergang von Ammoniumcyanat in Harnstoff beobachtet haben. In allen diesen Fällen handelt es sich um eine Umwandlung einer dissociierten in eine nichtdissociierte Substanz: und in allen hat es sich herausgestellt, dass die Geschwindigkeit dieser Umwandlung dem Produkt aus den Konzentrationen der beiden Ionen proportional ist. Wenn die Bildung des Endprodukts direkt aus den Ionen stattfände, so wäre diese Proportionalität zu erwarten. Es muss aber immer eine gewisse, wenn auch nur kleine Menge der ersten Substanz im undissociierten Zustand vorhanden sein, und zwar muss die Konzentration dieser Menge dem Produkt der Konzentrationen der beiden Ionen proportional sein. Die Resultate sind also ebensogut mit der Ansicht vereinbar, dass nur der undissociierte Teil die Umlagerung erleidet. In dem gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse scheint eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Ansichten kaum möglich zu sein.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 5 (Chem. Centr. 1905, I, 451).
[2]) Lieb. Ann. **335**, 1 (1904). [3]) Trans. Chem. Soc. 1895 746.

Ferner ist zu bemerken, dass die Versuche von Hantzsch und Osswald, obschon sie die Existenz eines Zwischenprodukts (Farbbase) wahrscheinlich machen, keinen absolut strengen Beweis dafür liefern. Denn bei der verhältnismässig hohen Konzentration, die sie gebrauchten, schied sich immer während des Versuchs festes Carbinol aus; und man könnte einwenden, der Rückgang der Farbe und der Leitfähigkeit sei dieser Ausscheidung zuzuschreiben. Dagegen bleibt bei der viel grössern Verdünnung, bei der wir gearbeitet haben, das Carbinol in Lösung; das erste gefärbte Produkt der Einwirkung des Alkalis, die Farbbase, geht augenscheinlich in ein zweites ungefärbtes, das Carbinol, über, ohne dass irgend eine feste Phase auftritt.

Ein annähernder Vergleich unserer Resultate mit denen von Hantzsch und Osswald, in bezug auf die Grösse der Konstante, kann auf folgende Weise angestellt werden. Nach den vorstehenden Versuchen ist k nach den Briggschen Logarithmen berechnet, für 1 ccm Alkali in 50 ccm Lösung im Mittel gleich 0·0196; oder nach den natürlichen Logarithmen gleich 0·0453. Da das Alkali 0·0281-norm. ist, muss diese Zahl mit 50 ∸ 0·0281 multipliziert werden, woraus man 34·9 als Konstante für eine normale Alkalilösung erhält.

Um die Zahlen von Hantzsch und Osswald in Einklang mit dem Gesetze einer Reaktion zweiter Ordnung zu bringen, musste Gerlinger die beobachteten Messungen sowohl der Zeit, als auch der Leitfähigkeit um konstante Werte vergrössern, bzw. vermindern. Was die Leitfähigkeit betrifft, ist diese Korrektion nur so zu erklären, dass etwa durch Nebenreaktionen der Endwert derselben höher als die Leitfähigkeit des Natriumsalzes ausfällt. Unter dieser Annahme findet Gerlinger als Konstante für Brillantgrün 0·000383; um die wahre Konstante k_0 zu erhalten, muss die Normalität der Lösung in Rechnung gebracht werden. Die Leitfähigkeit der Brillantgrünbase bei 0° wird nicht angegeben, kann aber ohne erheblichen Fehler als gleich der des Kristallvioletts angenommen werden, die für V_{256} rund 110 beträgt.

Wenn x die Konzentration der Base bedeutet, ist die Reaktionsgleichung:

$$xt = \frac{1}{k_0}\cdot$$

Setzen wir nun $x = F.\mu$[1]), so haben wir:

[1]) Es ist zu bemerken, dass in den Angaben von Hantzsch und Osswald μ nicht die eigentliche Molekularleitfähigkeit (spezifische Leitfähigkeit ∸ Konzentration der Farbbase) bedeutet, sondern das Verhältnis „spezifische Leitfähigkeit ∸ ursprüngliche Konzentration der Farbbase“ (hier $^1/_{256}$), durch welches die jeweilige Konzentration der Base gegeben ist.

$$\mu t = \frac{1}{F k_0}.$$

Wir nehmen aber an, dass, wenn $V = 256$, oder $x = \frac{1}{256}$, $\mu = 110$.

Daher: $$F = \frac{x}{\mu} = \frac{1}{256.110}.$$

Für Brillantgrün fand Gerlinger:

$$\mu t = \frac{1}{0{\cdot}000383}$$

$$\therefore 0{\cdot}000383 = \frac{k_0}{256.110}$$

$$\therefore k_0 = 10{\cdot}8.$$

Hantzsch und Osswald haben die Umlagerungsgeschwindigkeit des Brillantgrüns nur bei 0° beobachtet. Es ist aber zu erwarten, dass in diesem Fall der Temperaturkoeffizient nicht sehr verschieden ist von denen, die für Kristallviolett und Pararosanilin zwischen 0—25° gefunden wurden. Für Kristallviolett ist nach Gerlinger K bei 0° 0·0000874, und bei 25°, 0·000456: Verhältnis 5·22. Für Pararosanilin sind die entsprechenden Zahlen 0·00163 und 0·00764: Verhältnis 4·69. Wir können also annehmen, dass für Brillantgrün dieses Verhältnis zwischen 0—25° etwa 5 beträgt. Nach der van 't Hoffschen Regel, dass die Zunahme des Logarithmus der Geschwindigkeit der Zunahme der Temperatur proportional ist, berechnet sich der Koeffizient für 0—21·2° zu 3·92. Nun ist, wie gesagt, K bei 0° für Brillantgrün nach Hantzsch-Gerlinger 10·8. Bei 21·2 wäre es also 10·8.3·92 = 42·3. Aus unsern kolorimetrischen Messungen finden wir 34·9. Wenn man die verschiedenen Annäherungen in Betracht zieht, die gemacht werden mussten, um diesen Vergleich auszuführen, ist die Übereinstimmung der Resultate der beiden Methoden eine ganz befriedigende.

Nachdem die Umwandlung des Farbsalzes in Carbinol unter dem Einfluss von Alkali ermittelt worden war, wollten wir die entgegengesetzte Reaktion, den Übergang des Carbinols in Farbsalz bei Gegenwart von Säure untersuchen. Hier aber liegen die Sachen viel komplizierter, da die Reaktion nicht bei der Bildung von Farbsalz stehen bleibt. Es ist allgemein bekannt, dass, wenn man zu der Lösung eines Triphenylmethanfarbstoffes überschüssige Säure zugibt, die Farbe verschwindet, unter Bildung eines sauren Salzes; in einigen Fällen[1]) sind diese sauren Salze in festem Zustand isoliert worden. Es ist aber bis jetzt übersehen worden, dass in der Lösung diese Reaktion nicht mo-

[1]) Vgl. Rosenstiehl, Bull. Soc. Chim. (3) **9**, **117** (1893).

mentan vor sich geht, sondern erst nach einiger Zeit zum Stillstand kommt; auch ist sie keineswegs vollständig. Versetzen wir also eine Lösung des Brillantgrüncarbinols mit Säure, so finden nacheinander drei Reaktionen statt: 1. Bildung des Farbsalzes, 2. Bildung des sauren Salzes, 3. Dissociation des letztern in Farbsalz + Säure. Um die Gesetze der ersten Reaktion zu bestimmen, mussten die zweite und dritte zuerst untersucht werden.

II. Einwirkung von Säure auf das Farbsalz.

Es stellte sich heraus, dass wenn die Farbsalzlösung mit Salzsäure versetzt wird, ein Gleichgewicht nach etwa zwölf Stunden erreicht wird. Die Stärke der Säure war 0·0236-normal. Wenn A die Länge der Vergleichssäule vor dem Säurezusatz bedeutet, x dieselbe nach Erreichung des Gleichgewichts, und s die Anzahl ccm dieser Säure in 50 ccm Lösung, so fanden wir, dass der Wert von $\frac{x.s}{(A-x)}$ eine Konstante ist, unabhängig von der Konzentration des Farbsalzes und der Säure. Diese Konstante bezeichnen wir mit r. Nun ist klar, dass beim Gleichgewicht die Lösung noch x an unverändertem Farbsalz enthält, während $A-x$, die Abnahme der Farbe, der in saures Salz übergegangenen Menge entspricht. Wir haben also als Verhältnis der Konzentrationen:

$$(\text{Farbsalz}).(\text{Säure}) = r.(\text{saures Salz}).$$

Dieses Verhältnis ist zu erwarten, wenn die Bildung des sauren Salzes nach der umkehrbaren Reaktion:

$$\text{Farbsalz} + HCl^{1)} \rightleftarrows \text{saures Salz}$$

verläuft. Denn bezeichnet man mit k_1 die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von links nach rechts und mit k_2 die Konstante der entgegengesetzten Reaktion, so ist die Geschwindigkeit der Farbeverminderung durch Bildung des sauren Salzes gegeben durch:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 s x$$

und die der durch den Zerfall desselben verursachten Zunahme durch:

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (A-x).$$

Im Gleichgewicht ist: $-\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt}$,

also: $k_1 s x = k_2 (A-x)$

oder: $\frac{sx}{A-x} = \frac{k_2}{k_1} = r.$

[1]) Vorausgesetzt, dass nur eines der beiden Säureionen dabei wirksam ist.

Ferner wurden die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen untersucht. Ausgehend von der Differentialgleichung für die Farbenänderung:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 s x - k_2 (A - x),$$

erhält man durch Integration, indem $\frac{k_2}{k_1} = r$ und $x = A$, wenn $t = 0$:

$$\ln \frac{sA}{s+r} - \ln\left(x - \frac{rA}{s+r}\right) = (k_2 + k_1 s)t.$$

Der Wert von r folgt aus den Geschwindigkeitsversuchen, indem der Endzustand gemessen wird. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt; es sind nur solche Versuche eingeschlossen, in denen die Lösung über Nacht gestanden hatte.

Säure in ccm = s	A	x	r
1·00	11·67	10·59	9·81
1·99	8·48	7·02	9·57
4·01	8·43	5·95	9·62
4·02	11·71	8·30	9·78
6·05	8·54	5·17	9·28
6·95	11·82	6·90	9·69
6·95	11·11	6·41	9·48
7·87	8·52	4·73	9·82
8·20	11·72	6·30	9·53
8·20	10·92	5·97	9·89
12·10	11·72	5·18	9·58
12·10	10·92	4·81	9·53
16·00	11·72	4·35	9·44
16·10	11·73	4·37	9·56
			Mittel 9·61

Als Mittelwert von r ist 9·6 angenommen worden.

In den nächststehenden Versuchen sind die Werte von k_1 und k_2 für verschiedene Mengen Säure ermittelt worden. In der ersten Spalte sind die Zeiten in Minuten angegeben; in der zweiten, x, die beobachtete Länge der Vergleichssäule zur Zeit t; in der dritten die Werte von $x - \frac{rA}{s+r}$, dem Abstand vom Gleichgewicht; in der vierten, die von $k_2 + k_1 s$, aus obiger Gleichung unter Benutzung der Briggschen Logarithmen berechnet. Aus dem Mittelwert der letztern kommt man auf folgende Weise zu k_1 und k_2. Es sei $y = k_1 s + k_2$ in den natürlichen Logarithmen. Dann ist, da:

$$k_2 = k_1 r, \qquad y = k_1 (s + r).$$

Daher:

$$k_1 = \frac{y}{s+r}.$$

Die Versuchstemperatur betrug wie früher 21·2°. In den ersten Versuchen (7 bis 18) wurden 10 ccm Farbsalzlösung auf 50 ccm verdünnt; daher war die Konzentration desselben $^1/_{100000}$-norm. Nach der oben gemachten Annahme, dass beide Reaktionen monomolekular in bezug auf das Farbsalz, bzw. das saure Salz, verlaufen, sollten die Konstanten unabhängig von der Konzentration sein. Um zu zeigen, dass es tatsächlich so ist, wurden drei Versuche (19, 20, 21) ausgeführt, in denen nur auf 25 ccm verdünnt wurde, also die Stärke des Farbsalzes $^1/_{50000}$-norm. betrug. Wegen der kleinern Flüssigkeitsmenge ist in diesem Fall die Temperatur nicht so leicht zu regulieren, und die Resultate sind deshalb etwas weniger genau. Doch genügen sie zu zeigen, dass, wie zu erwarten war, auch unter diesen Umständen normale Werte der Konstanten erhalten werden (vgl. Tabelle Seite 400). Bei diesen Versuchen musste natürlich für die Rechnung der beobachtete Wert von s verdoppelt werden.

Versuch 7.

Säure 20·03 ccm. A (= ursprüngliche Konzentration) = 11·73.

$y = \frac{rA}{r+s}$ (berechneter Endpunkt) = 3·80.

$\log \frac{rA}{s+r} = 0·89925.$

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
20·5	7·00	3·20	[0·0192]
29·67	6·41	2·61	0·0163
31	6·30	2·50	0·0162
32·67	6·16	2·36	0·0161
53	4·90	1·10	0·0162
54·17	4·79	0·99	0·0167
61·67	4·48	0·68	0·0173
63	4·44	0·64	0·0174
		Mittel	0·0166

Versuch 8.

Säure 16·10 ccm. A = 11·73. y = 4·38. $\log(A-y)$ = 0·86620.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
11	9·50	5·12	[0·0143]
20	8·04	3·66	0·0151
21	7·90	3·52	0·0152
30·5	6·92	2·54	0·0151
31·5	6·75	2·37	0·0156
41·5	6·20	1·82	0·0146
42·5	6·11	1·73	0·0148
56·67	5·50	1·12	0·0144
57·83	5·39	1·01	0·0149
58·83	5·42	1·04	0·0144
70·5	5·05	0·67	0·0148
72	4·99	0·61	0·0150
		Mittel	0·0149

Endpunkt (Mittel, 23 Stunden) 4·37
r gefunden 9·56

Versuch 9.

Säure 12·10 ccm.

a. Ablesungen von N. V. S. A = 11·72.
y = 5·18. $\log(A-y)$ = 0·81524.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
10·5	10·00	4·82	[0·0123]
16·83	8·81	3·63	0·0151
17·67	8·78	3·60	0·0145
29·67	7·60	2·42	0·0144
30·67	7·48	2·30	0·0147
38·67	6·98	1·80	0·0144
39·83	6·91	1·73	0·0144
49·5	6·43	1·25	0·0145
50·5	6·39	1·21	0·0144
61	6·02	0·84	0·0146
62	5·96	0·78	0·0148
		Mittel	0·0146

Endpunkt (Mittel, 16 Stunden) 5·18
r gefunden 9·58

b. Ablesungen von T. S. M. A = 10·92.
y = 4·83. $\log(A-y)$ = 0·78455.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
12·33	8·90	4·07	0·0142
14·33	8·60	3·77	0·0145
21·67	7·78	2·95	0·0145
24·33	7·57	2·74	0·0143
35·17	6·72	1·89	0·0144
46	6·11	1·28	0·0147
47·17	6·05	1·22	0·0148
		Mittel	0·0145

Endpunkt (Mittel, 16 Stunden) 4·81
r gefunden 9·53

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$

Versuch 10.

Säure 10·08 ccm.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 11{\cdot}72$. $y = 5{\cdot}72$. $\log(A-y) = 0{\cdot}77836$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
11	10·16	4·44	[0·0119]
12	9·99	4·27	0·0123
22	8·88	3·16	0·0127
23	8·72	3·00	0·0131
32·83	7·88	2·16	0·0135
34	7·82	2·10	0·0134
50	7·05	1·33	0·0131
51	7·04	1·32	0·0129
		Mittel	0·0130

b. Ablesungen von T. S. M. $A = 10{\cdot}91$. $y = 5{\cdot}32$. $\log(A-y) = 0{\cdot}74725$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
8	9·62	4·30	0·0142
9·17	9·49	4·17	0·0139
17	8·63	3·31	0·0134
19	8·40	3·08	0·0136
27	7·80	2·48	0·0131
30	7·42	2·10	0·0142
46	6·62	1·30	0·0138
47·17	6·58	1·26	0·0137
61·33	6·20	0·88	0·0131
		Mittel	0·0136

Versuch 11. Säure 8·20 ccm.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 11{\cdot}72$. $y = 6{\cdot}32$. $\log(A-y) = 0{\cdot}73232$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
5	10·92	4·60	[0·0139]
14	9·90	3·58	0·0127
16·5	9·90	3·58	[0·0108]
26	8·92	2·60	0·0122
27	8·77	2·45	0·0127
36·33	8·13	1·81	0·0131
37·5	8·06	1·74	0·0131
46·5	7·60	1·28	0·0134
47·5	7·60	1·28	0·0131
		Mittel	0·0129

Endpunkt (Mittel, 16 Stunden) 6·30
r gefunden 9·53

b. Ablesungen von T. S. M. $A = 10{\cdot}92$. $y = 5{\cdot}89$. $\log(A-y) = 0{\cdot}70161$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
9	9·89	4·00	[0·0111]
19·5	8·80	2·91	0·0122
20·83	8·61	2·72	0·0128
32·5	7·91	2·02	0·0122
33·5	7·87	1·98	0·0121
40·83	7·40	1·51	0·0128
42·17	7·39	1·50	0·0125
51	7·05	1·16	0·0125
61	6·78	0·89	0·0123
62·5	6·72	0·83	0·0125
		Mittel	0·0124

Endpunkt (Mittel, 16 Stunden) 5·97
r gefunden 9·89

Versuch 12.

Säure 6·95 ccm. $A = 11{\cdot}85$. $y = 6{\cdot}87$. $\log(A-y) = 0{\cdot}69690$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
10	10·60	3·73	0·0125
11	10·49	3·62	0·0126
20·83	9·50	2·63	0·0133
22·17	9·48	2·61	0·0126
53·33	8·48	1·61	[0·0139]
51	8·00	1·13	0·0126
52·33	7·99	1·12	0·0124
		Mittel	0·0128

Endpunkt (Mittel, 16 Stunden) 6·90
r gefunden 9·69

Versuch 13. Säure 5·99 ccm. $A = 11{\cdot}65$.

$y = 7{\cdot}17$. $\log(A-y) = 0{\cdot}65091$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
6	10·91	3·74	[0·0130]
12·33	10·21	3·04	0·0136
19	9·68	2·51	0·0132
20	9·56	2·39	0·0136
27·5	9·10	1·93	0·0133
28·67	9·08	1·91	0·0129
35	8·87	1·70	0·0120
36	8·82	1·65	0·0120
43·5	8·50	1·33	0·0121
44·5	8·46	1·29	0·0121
51·33	8·25	1·08	0·0120
52·5	8·19	1·02	0·0122
		Mittel	0·0126

Versuch 14. Säure 5·00 ccm. $A = 11{\cdot}77$.

$y = 7{\cdot}74$. $\log(A-y) = 0{\cdot}60540$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
5·83	11·20	3·46	[0·0114]
16·83	10·22	2·48	0·0125
18	10·11	2·37	0·0128
26·17	9·60	1·86	0·0128
27·5	9·43	1·69	0·0137
34·33	9·15	1·41	0·0133
35·75	9·00	1·26	[0·0141]
41·33	8·95	1·21	0·0126
42·33	8·90	1·16	0·0128
43·33	8·91	1·17	0·0124
50·67	8·63	0·89	0·0129
51·67	8·66	0·92	0·0124
		Mittel	0·0128

Versuch 15. Säure 4·02 ccm. $A = 11{\cdot}71$.

$y = 8{\cdot}25$. $\log(A-y) = 0{\cdot}53861$.

t	x	$x-y$	$k_2+k_1 s$
7·33	10·85	2·60	[0·0169]
12·33	10·62	2·37	0·0133
13·33	10·50	2·25	0·0140
20·33	10·05	1·80	0·0139
21·5	9·99	1·74	0·0139
28	9·62	1·37	0·0144
29·17	9·55	1·30	0·0146
35	9·42	1·17	0·0134
36·17	9·39	1·14	0·0133
		Mittel	0·0139

Endpunkt (Mittel, 17 Stunden) 8·30
r gefunden 9·78

Versuch 16.

Säure 2·00 ccm. $A = 11{\cdot}69$. $y = 9{\cdot}67$.
$\log(A - y) = 0{\cdot}30438$.

t	x	$x - y$	$k_2 + k_1 s$
11·33	11·00	1·33	[0·0159]
20	10·60	0·93	0·0168
21	10·50	0·83	[0·0184]
24·83	10·43	0·76	0·0171
26·17	10·39	0·72	0·0171
30·5	10·29	0·62	0·0168
31·67	10·28	0·61	0·0164
		Mittel	0·0168

Versuch 17.

Säure 2·00 ccm. $A = 11{\cdot}61$. $y = 9{\cdot}61$.
$\log(A - y) = 0{\cdot}30140$.

t	x	$x - y$	$k_2 + k_1 s$
8·33	11·23	1·62	[0·0110]
10·67	10·98	1·37	0·0154
15·17	10·77	1·16	0·0156
16	10·72	1·11	0·0160
20	10·56	0·95	0·0162
21·17	10·45	0·84	0·0178
24·5	10·33	0·72	[0·0181]
		Mittel	0·0162

Versuch 18.

Säure 1·00 ccm. $A = 11{\cdot}67$. $y = 10{\cdot}57$.
$\log(A - y) = 0{\cdot}04176$.

t	x	$x - y$	$k_2 + k_1 s$
3·67	11·40	0·83	[0·0334]
4·67	11·30	0·73	[0·0382]
7·67	11·20	0·63	[0·0316]
9·17	11·15	0·58	[0·0304]
13	11·13	0·56	0·0226
14	11·15	0·58	0·0199
17·67	11·10	0·53	0·0180
18·67	11·08	0·51	0·0179
22·67	11·06	0·49	[0·0155]
23·67	11·06	0·49	[0·0149]

Mittel aus vier Bestimmungen 0·0196

Endpunkt (Mittel, 16 Stunden) 10·59

r gefunden 9·81

Versuch 19.

Volumen der Lösung 25 ccm. Farbsalz $^1/_{50\,000}$-norm. Säure 7·90 ccm. $A = 11{\cdot}67$.
$y = 4{\cdot}41$. $\log(A - y) = 0{\cdot}86090$.

t	x	$x - y$	$k_2 + k_1 s$
9·33	9·80	5·39	[0·0139]
15·83	8·71	4·30	0·0144
16·83	8·48	4·07	0·0149
23·17	7·99	3·58	[0·0133]
24·33	7·58	3·17	0·0148
30·67	7·04	2·63	0·0144
31·67	6·90	2·49	0·0147
41	6·30	1·89	0·0143
41·83	6·21	1·80	0·0145
49·67	5·79	1·38	0·0145
50·83	5·72	1·31	0·0146
		Mittel	0·0146

Endpunkt (Mittel, 17 Stunden) 4·42

r gefunden 9·64

Versuch 20.

Volumen der Lösung 25 ccm. Farbsalz $^1/_{50\,000}$-norm. Säure 4·00 ccm. $A = 11{\cdot}78$.
$y = 6{\cdot}43$. $\log(A - y) = 0{\cdot}72873$.

t	x	$x - y$	$k_2 + k_1 s$
15	10·10	3·67	[0·0109]
16	9·92	3·49	0·0116
22·33	9·34	2·91	0·0119
23·5	9·26	2·83	0·0118
30·83	8·75	2·32	0·0118
32·17	8·60	2·17	0·0122
39·83	8·21	1·78	0·0121
40·83	8·10	1·67	0·0124
49·5	7·70	1·27	0·0126
50·67	7·62	1·19	0·0129
		Mittel	0·0121

Versuch 21.

Volumen der Lösung 25 ccm. Farbsalz $^1/_{50\,000}$-norm. Säure 2·04 ccm. $A = 11{\cdot}74$.
$y = 8{\cdot}24$. $\log(A - y) = 0{\cdot}54424$.

t	x	$x - y$	$k_2 + k_1 s$
6·5	11·20	2·96	0·0112
7·5	11·10	2·86	0·0117
15·33	10·56	2·32	0·0117
16·33	10·42	2·18	0·0126
21·67	10·08	1·84	0·0129
22·67	9·98	1·74	[0·0134]
29·83	9·82	1·58	0·0116
30·83	9·78	1·54	0·0116
36·5	9·59	1·35	0·0113
38·5	9·55	1·31	[0·0111]
		Mittel	0·0118

In der folgenden Tabelle sind die aus diesen Versuchen nach den natürlichen Logarithmen berechneten Werte von k_1 und k_2, sowie die von $k_2 s^{1/3}$ angegeben.

Versuchs-Nr.	Säure $= s$	$k_2 + k_1 s$ zur Basis 10	$k_2 + k_1 s$ zur Basis e	k_1	k_2	$k_2 . s^{1/3}$
(Volumen 50 ccm. Farbsalz $^1/_{100\,000}$-norm.)						
7	20·03	0·0166	0·0382	0·00129	0·0124	0·0336
8	16·10	0·0149	0·0343	0·00133	0·0128	0·0317
9a	12·10	0·0146	0·0336	0·00155	0·0149	0·0341
9b	12·10	0·0145	0·0334	0·00154	0·0148	0·0339
10a	10·08	0·0130	0·0299	0·00152	0·0146	0·0315
10b	10·08	0·0136	0·0313	0·00159	0·0153	0·0330
11a	8·20	0·0129	0·0297	0·00167	0·0160	0·0323
11b	8·20	0·0124	0·0286	0·00161	0·0154	0·0311
12	6·95	0·0128	0·0295	0·00178	0·0171	0·0326
13	5·99	0·0126	0·0290	0·00186	0·0179	0·0324
14	5·00	0·0128	0·0295	0·00202	0·0194	0·0332
15	4·02	0·0139	0·0320	0·00235	0·0226	0·0359
16	2·00	0·0168	0·0387	0·00334	0·0320	[0·0404]
17	2·00	0·0162	0·0373	0·00322	0·0309	[0·0389]
18	1·00	0·0196	0·0451	0·00425	0·0408	[0·0408]
						Mittel 0·0329
(Volumen 25 ccm. Farbsalz $^1/_{50\,000}$-norm.)						
19	7·90	0·0146	0·0336	0·00132	0·0127	0·0319
20	4·00	0·0121	0·0279	0·00159	0·0152	0·0304
21	2·04	0·0118	0·0272	0·00199	0·0191	0·0305

Wie ersichtlich ist, wachsen die Werte von k_1 und k_2 mit Abnahme der Säure, aber viel langsamer als diese. Multipliziert man sie aber mit der Kubikwurzel von s, so erhält man Zahlen, die sehr konstant sind, solange s nicht zu klein ist. Bei sehr kleinen Mengen Säure sind die Versuche überhaupt nicht leicht auszuführen[1]), da die ganze Änderung der Farbe entsprechend klein ist (z. B. bei $s = 2$ nur 2 cm); doch genügen die Resultate, zu zeigen, dass in schwach saurer Lösung (bis auf 4 ccm Säure), die Werte von $k_2 s^{1/3}$ immer höher ausfallen als sonst beobachtet wird. Von einer Diskussion dieser Erscheinung wird gegenwärtig Abstand genommen.

In den Versuchen (19—21) mit doppelter Konzentration des Farbsalzes fällt $k_2 s^{1/3}$ etwas niedriger aus. Es ist möglich, dass in diesen Fällen die Temperatur etwas unter der normalen war, da bei der kleinen Menge der Lösung eine genaue Einstellung derselben kaum auszuführen ist. Jedenfalls ist klar, dass der Einfluss der Konzentration die Grenze der Versuchsfehler kaum übersteigt.

III. Einwirkung von Säure auf das Carbinol.

Wir sind jetzt imstande, die Einwirkung von Säure auf die Carbinollösung näher zu studieren. Wir wollen annehmen, die Bildung des Farbsalzes aus dem Carbinol verlaufe monomolekular, also der Konzen-

[1]) Vgl. Versuch 18.

tration des letztern proportional. Nun sei A die anfängliche Konzentration des Carbinols, x die des Farbsalzes zur Zeit t, und y die des sauren Salzes; dann ist die Konzentration des noch vorhandenen Carbinols zur Zeit t gleich $A - x - y$. Dementsprechend ist die Geschwindigkeit der Bildung des Farbsalzes aus dem Carbinol gleich $M(A - x - y)$ zu setzen, worin M wahrscheinlich eine Funktion der vorhandenen Säuremenge ist, die aber während des Versuchs konstant bleibt. Es kommt noch hinzu die Bildung des Farbsalzes durch Dissociation des sauren Salzes, und das Verschwinden desselben durch Bildung des letztern, deren Betrag schon aus den vorhergehenden Versuchen bekannt ist. Die vollständige Differentialgleichung ist also:

$$\frac{dx}{dl} = M(A - x - y) - \frac{dy}{dt}, \qquad (1)$$

worin:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 sx - k_2 y. \qquad (2)$$

Aus (1) ist:

$$\frac{d(x + y)}{dt} = M[A - (x + y)].$$

Durch Integration, unter der Bedingung, dass, wenn $t = 0$, $x + y = 0$, haben wir:

$$x + y = A(1 - e^{-Mt}). \qquad (3)$$

Aus (1) und (2) ist:

$$\frac{dx}{dt} = M(A - x - y) - k_1 sx + k_2 y. \qquad (4)$$

Aus (3) und (4):

$$\frac{dx}{dt} = Ak_2 - (k_2 + k_1 s)x + A(M - k_2)e^{-Mt}.$$

Durch Integrieren dieser Gleichung unter der Bedingung, dass, wenn $t = 0$, $x = 0$, bekommt man schliesslich:

$$x = \frac{Ak_2}{k_2 + k_1 s} - A\frac{k_2 - M}{k_2 + k_1 s - M}e^{-Mt} -$$
$$- A\frac{k_1 sM}{(k_2 + k_1 s)(k_2 + k_1 s - M)}e^{-(k_2 + k_1 s)t}.$$

Aus dieser Gleichung kann man den Wert von M nicht direkt ausrechnen; sondern es muss versuchsweise ein solcher gefunden werden, der mit den Beobachtungen übereinstimmende Resultate liefert. Die Rechnungen sind etwas umständlich, scheinen sich aber nicht vereinfachen zu lassen.

In den folgenden Versuchen sind die Werte von k_1 und k_2 aus der angewendeten Menge Säure unter Annahme von $k_2 s^{1/3} = 0{\cdot}033$ berechnet. Wie gesagt, ist dieser Ausdruck nicht mehr genau, wenn s

klein ist. Dies ist aber nicht von grosser Bedeutung, denn gerade in solchen Fällen ist der Einfluss von k_1 und k_2 (Bildung des sauren Salzes) am geringsten. So ist z. B. im extremsten Fall, bei $s = 0{\cdot}95$ ccm, der berechnete Wert von k_2 0·0336; während der beobachtete, der übrigens nicht ganz sicher ist, 0·0416 beträgt. Doch fällt der Unterschied in x, je nachdem man die eine oder die andere dieser Zahlen benutzt, in keinem Fall grösser als 0·05 cm aus.

Zur Darstellung der Carbinollösung wurde eine $^1/_{50000}$-norm. Lösung des Farbsalzes mit so viel Alkali versetzt, dass nach etwa einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad die Farbe fast vollständig verschwand. In allen Fällen erwies es sich als nötig, einen beträchtlichen Überschuss an Alkali anzuwenden. So ist z. B. für 100 ccm dieser Farbsalzlösung die berechnete Menge Alkali 0·14 ccm. Es musste aber 0·4 ccm zugesetzt werden, um eine genügende Abnahme der Farbe hervorzubringen, und auch dann blieb die Lösung noch deutlich, obgleich nur ganz hell gefärbt. Dass der Überschuss dazu gebraucht wird, um Spuren von Kohlensäure zu neutralisieren, ist kaum möglich, da das Wasser sich als kohlensäurefrei erwies. Vielmehr scheint die Tatsache darauf hinzudeuten, dass die wässerige Lösung des Carbinols an sich eine Farbe besitzt. Bekanntlich ist in Alkohol, in dem es leicht löslich ist, das Carbinol ziemlich tief gefärbt, obgleich die Farbe bei Zusatz von Säure sich ausserordentlich vermehrt, unter Bildung des Farbsalzes, während sie in Gegenwart von Alkali langsam, aber vollständig verschwindet. Nun muss das Carbinol als Pseudobase in irgend einem Lösungsmittel in drei miteinander im Gleichgewicht sich befindlichen Formen vorhanden sein, als Pseudobase (Carbinol), als echte Base (undissociierte Ammoniumbase) und als Ionen der letztern. Die Farbe rührt von den Ionen und wahrscheinlich auch von dem undissociierten Anteil der echten Base her. Fügt man Alkali hinzu, so nimmt die Konzentration des Hydroxyls zu, und die des Kations der Base entsprechend ab. Die so gebildete undissociierte Base geht dann weiter in Carbinol über, bis schliesslich bei genügendem Überschuss an Alkali die Farbe fast gänzlich verschwindet. Da die alkoholische Lösung des Carbinols gefärbt ist, muss sie eine erhebliche Menge der echten Base, bzw. deren Ionen enthalten. Nun lehrt die Erfahrung, dass die Neigung solcher tautomerer Substanzen (mit nur ganz wenigen Ausnahmen), in die dissociierbare Form überzugehen, in Wasser stärker ist als in andern Lösungsmitteln. Es ist also zu erwarten, dass, wenn die echte Base schon in der alkoholischen Lösung enthalten ist, dieselbe in Wasser in noch grösserer Menge vorhanden

sein wird; und dies scheint der Fall zu sein, nur ist die Farbe wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz viel weniger ausgeprägt.

In der Tat scheint das Carbinol ausserordentlich schwer löslich in Wasser zu sein. Schon nach zwölf Stunden beginnt eine $^1/_{50000}$-norm. Lösung an Konzentration abzunehmen, obgleich sie noch ganz klar aussieht. Wäscht man die Flasche, in der eine solche Lösung über Nacht gestanden hat, mehrere Male mit Wasser und dann mit etwas warmem Alkohol aus, so nimmt letzterer eine deutliche grüne Farbe an, die durch Loslösen eines Häutchens von Carbinol von der Oberfläche des Glases entstanden ist. Dieselbe Ursache erklärt das eigentümliche ölige Aussehen aller Gefässe, in denen eine neutrale Farbsalzlösung aufbewahrt worden ist. Selbst in den sorgfältigst gereinigten und geprüften Jenaer Flaschen tritt diese Erscheinung nach einigen Tagen hervor und ist offenbar einer sehr geringen Zersetzung des Farbsalzes durch das Alkali des Glases und darauffolgender Ausscheidung des fast unlöslichen Carbinols zuzuschreiben. In den Gefässen aus gewöhnlichem Glas erscheint sie noch früher. So musste z. B. die Pipette, die zum Ausmessen der $^1/_{20000}$-norm. Flüssigkeit diente, jedesmal mit heissem Alkohol ausgewaschen werden, da sonst eine Unsicherheit in den Lieferungen durch zuückbleibende Flüssigkeitstropfen verursacht wurde.

Daher ist klar, dass die $^1/_{50000}$-norm. Carbinollösung übersättigt ist, und dessen Löslichkeit also weniger als 7·8 mg pro Liter beträgt. Dies bezieht sich auf das Carbinol selbst, im Gegensatz zu dem wahrscheinlich viel löslichern tautomeren Ammoniumhydroxyd, da der Alkaliüberschuss das Vorhandensein des letztern ausschliesst.

Für unsern Zweck ist der labile Zustand der Lösung ohne Bedeutung, solange dieselbe bald nach der Darstellung benutzt wird. Ob eine Ausscheidung von Carbinol stattgefunden hat, ist leicht daraus zu erkennen, dass man nach Zugabe von Säure und Erreichung des Gleichgewichts die Farbe misst und daraus den Wert von r berechnet. Auf diese Weise haben wir uns überzeugt, dass eine $^1/_{50000}$-norm. Carbinollösung ohne Gefahr am Tage des Darstellens benutzt werden kann.

Folgende Versuche wurden mit einer solchen Lösung ausgeführt, indem je 25 ccm derselben mit der nötigen Menge Säure versetzt und auf 50 ccm verdünnt wurden; so dass die Konzentration des Carbinols $^1/_{100000}$-norm. betrug[1]). Wie in den frühern Versuchen war die Tem-

[1]) In den Versuchen 25—30 wurde eine verdünntere Farbsalzlösung (0·3795 g pro Liter) benutzt. In diesen Fällen betrug also die Konzentration des Carbinols $^1/_{130000}$-norm.

peratur 21·2°, und die Säure 0·0236-norm. Salzsäure; wegen des Alkaliüberschusses musste an den Säuremengen eine kleine Korrektion (0·05 bis 0·1 ccm) angebracht werden.

In den nachstehenden Tabellen gibt die erste Spalte die Zeit in Minuten, die zweite die beobachteten Höhen der Vergleichssäule. Die dritte enthält die Werte von x, die sich nach der oben entwickelten Gleichung berechnen, unter Benutzung des M-Wertes der für den betreffenden Versuch die beste Übereinstimmung gibt; die vierte Spalte gibt die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten von x.

Versuch 22.

Säure 12·39 ccm. $k_2 = 0·0144$.

$k_2 + k_1 s = 0·0324$. $A = 12·63$ cm.

Berechnet für $M = 0·0150$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
13	2·35	2·01	+ 0·34
13·83	2·43	2·10	+ 0·33
24·5	3·40	3·18	+ 0·22
26·17	3·51	3·34	+ 0·17
27·17	3·64	3·41	+ 0·23
37·67	4·21	4·08	+ 0·13
38·83	4·22	4·14	+ 0·08
47·17	4·50	4·52	— 0·02
49·33	4·61	4·61	± 0·00
55·83	4·76	4·82	— 0·06
56·67	4·80	4·85	— 0·05
73·5	5·08	5·20	— 0·12
77·5	5·12	5·27	— 0·15
78·33	5·18	5·27	— 0·09

Versuch 23.

Säure 10·37 ccm.

$k_2 = 0·0151$. $k_2 + k_1 s = 0·0314$.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 13·59$.

Berechnet für $M = 0·0165$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
17·33	3·06	2·94	+ 0·12
18·33	3·19	3·07	+ 0·12
24·33	3·86	3·74	+ 0·12
25·5	4·01	3·86	+ 0·15
34·5	4·66	4·60	+ 0·06
36	4·79	4·72	+ 0·07
42·33	5·02	5·09	— 0·07
43·83	5·13	5·19	— 0·06
51·5	5·48	5·52	— 0·04
52·67	5·51	5·59	— 0·08
67·67	5·80	6·03	— 0·23
68·67	5·88	6·05	— 0·17

b. Ablesungen von T. S. M. $A = 12·63$.

Berechnet für $M = 0·0158$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
11·83	2·28	1·96	+ 0·32
13·83	2·49	2·23	+ 0·26
20·33	3·10	2·96	+ 0·14
21·5	3·24	3·09	+ 0·15
28·5	3·81	3·71	+ 0·10
30	3·81	3·83	— 0·02
31	3·83	3·91	— 0·08
38·67	4·38	4·40	— 0·02
39·67	4·46	4·46	± 0·00
48	4·80	4·86	— 0·06
49	4·88	4·90	— 0·02
55	5·02	5·13	— 0·11
56	5·02	5·16	— 0·14

Versuch 24.

Säure 8·88 ccm.

$k_2 = 0·0159$. $k_2 + k_1 s = 0·0306$.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 13·59$.

Berechnet für $M = 0·0192$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
9·17	2·50	2·62	— 0·12
10·33	2·61	2·81	— 0·20
22	4·40	4·42	— 0·02
23·17	4·49	4·55	— 0·06
31·17	5·40	5·28	+ 0·12
32·5	5·54	5·39	+ 0·15
43·17	6·15	6·05	+ 0·10
44	6·19	6·09	+ 0·10
49·83	6·39	6·32	+ 0·07
50·83	6·40	6·36	+ 0·04

Endpunkt (Mittel, 23 Stunden) 7·09

r gefunden 9·69

b. Ablesungen von T. S. M. $A = 12·63$.
Berechnet für $M = 0·0190$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
7	2·07	2·15	— 0·08
8	2·15	2·21	— 0·06
15·67	3·33	3·34	— 0·01
16·67	3·42	3·46	— 0·04
25·83	4·43	4·43	± 0·00
27·17	4·60	4·54	+ 0·06
28·50	4·70	4·65	+ 0·05
46·17	5·73	5·72	+ 0·01
47·66	5·79	5·77	+ 0·02
60	6·26	6·16	+ 0·10
62	6·33	6·21	+ 0·12

Endpunkt (Mittel, 23 Stunden) 6·58
r gefunden 9·66

Versuch 25.

Säure 6·98 ccm. $k_2 = 0·0173$.
$k_2 + k_1 s = 0·0229$. $A = 8·44$.
Berechnet für $M = 0·0223$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
10	2·00	1·54	+ 0·46
22·17	3·11	2·86	+ 0·25
24	3·27	3·01	+ 0·26
42	4·00	4·08	— 0·08
43·5	4·05	4·13	— 0·08
59·17	4·68	4·58	+ 0·10
60·5	4·67	4·61	+ 0·06
81	4·89	4·86	+ 0·03
83·33	4·88	4·88	± 0·00

Versuch 26.

Säure 6·95 ccm.
$k_2 = 0·0173$. $k_2 + k_1 s = 0·0298$.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 9·06$.
Berechnet für $M = 0·0210$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
14·33	2·50	2·14	+ 0·36
15·5	2·65	2·28	+ 0·37
36·33	4·00	3·91	+ 0·09
37·5	3·98	4·01	— 0·03
56·5	4·75	4·72	+ 0·03
58	4·70	4·77	+ 0·07
59·67	4·85	4·81	+ 0·04

b. Ablesungen von T. S. M. $A = 8·44$.
Berechnet für $M = 0·0210$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
17	2·61	2·28	+ 0·33
18·5	2·72	2·43	+ 0·29
39·5	3·85	3·84	+ 0·01
41	3·93	3·91	+ 0·02
53·17	4·30	4·33	— 0·03
54·5	4·40	4·36	+ 0·04
63·33	4·49	4·56	— 0·07

Versuch 27.

Säure 5·83 ccm. $A = 8·44$.
$k_2 = 0·0183$. $k_2 + k_1 s = 0·0295$.
Berechnet für $M = 0·0240$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
17	2·37	2·65	— 0·28
32	3·99	3·90	+ 0·09
34	4·12	4·02	+ 0·10
45·5	4·50	4·56	— 0·06
47	4·58	4·61	+ 0·03
49	4·60	4·67	— 0·07
57	4·86	4·89	— 0·03
59	4·85	4·93	— 0·08

Endpunkt (Mittel, 17 Stunden) 5·21
r gefunden 9·40

Versuch 28.

Säure 4·02 ccm.
$k_2 = 0·0207$. $k_2 + k_1 s = 0·0294$.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 9·06$.
Berechnet für $M = 0·0305$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
6·83	2·10	1·94	+ 0·16
8·33	2·26	2·23	+ 0·03
15·83	3·53	3·47	+ 0·06
17·17	3·68	3·71	— 0·03
26	4·68	4·63	+ 0·05
27·5	4·70	4·76	— 0·06
40·17	5·40	5·60	— 0·20
41·67	5·40	5·67	— 0·27

b. Ablesungen von T. S. M. $A = 8·44$.
Berechnet für $M = 0·0305$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
9·83	2·32	2·34	— 0·02
11	2·52	2·53	— 0·01
19·5	3·67	3·68	— 0·01
21	3·82	3·84	— 0·02
29·17	4·46	4·57	— 0·11
30·5	4·58	4·67	— 0·09
45·67	5·27	5·44	— 0·17
46·83	5·30	5·49	— 0·19

Versuch 29.

Säure 3·20 ccm.
$k_2 = 0·0224$. $k_2 + k_1 s = 0·0299$.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 9·06$.
Berechnet für $M = 0·0350$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
15·5	3·88	3·53	+ 0·35
16·83	4·10	3·75	+ 0·35
25·83	5·00	4·88	+ 0·12
27	5·18	5·00	+ 0·18
36·67	5·80	5·76	+ 0·04
37·83	5·75	5·84	— 0·09
48·17	6·22	6·31	— 0·09
49·33	6·22	6·35	— 0·13
58·66	6·40	6·60	— 0·20
59·66	6·40	6·62	— 0·22

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm	t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm
b. Ablesungen von T. S. M. $A = 8{\cdot}44$. Berechnet für $M = 0{\cdot}0350$.							
12	3·00	2·72	+ 0·28	40·33	5·43	5·57	— 0·14
13·5	3·20	2·98	+ 0·22	41·67	5·49	5·63	— 0·14
18·5	3·92	3·73	+ 0·19	51	5·96	5·97	— 0·01
20	4·13	3·92	+ 0·21	52·67	5·95	6·01	— 0·06
31·33	5·05	5·03	+ 0·02	56·5	6·00	6·10	— 0·10
32·33	5·12	5·13	— 0·01				

Bei kleinern Konzentrationen der Säure sind die Abweichungen von den berechneten Werten erheblich grösser, was auch früher bei den Bestimmungen von k_1 und k_2 bemerkt wurde, und zwar sind in diesem Fall die Ablesungen am Anfang des Versuches zu gross, am Ende aber zu klein. Mit andern Worten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit rascher ab, als der obigen Formel entspricht. Als Beispiel davon sei folgender Versuch angeführt, in dem die Säure 0·95 ccm betrug. Der Wert von M ist so gewählt, dass in der Mitte die Zahlen zusammenfallen. Das Resultat kann auch auf andere Weise kontrolliert werden. Da s ganz klein ist, üben k_1 und k_2 einen entsprechend kleinen Einfluss aus; in der Tat ist die Verminderung der Farbe durch Bildung des sauren Salzes nur etwa 1 cm. Daher muss am Anfang des Versuches (bei niedriger Konzentration des Farbsalzes) die Geschwindigkeit der einer Reaktion erster Ordnung nahe kommen, um später durch Übergang des Farbsalzes in saures Salz herabgesetzt zu werden. In der Tabelle sind die Werte von K auf diese Weise nach der Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x}$$

unter Benutzung der natürlichen Logarithmen berechnet, indem als Anfangswert der der ersten Ablesung nach Zugabe der Säure genommen wird.

Versuch 30.

Säure 0·95 ccm. $k_2 = 0{\cdot}0336$. $k_2 + k_1 s = 0{\cdot}0369$.

a. Ablesungen von N. V. S. $A = 9{\cdot}06$. Berechnet für $M = 0{\cdot}078$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in cm	$\frac{1}{t} \ln \frac{A'}{A' - x'}$, für $A' = 5{\cdot}98$, $x' = x - 3{\cdot}08$
4	3·08	2·41	+ 0·67	—
5	3·46	2·90	+ 0·56	—
0·83	5·40	5·07	+ 0·33	0·0797
12	5·70	5·39	+ 0·31	0·0804
17	6·49	6·46	+ 0·03	0·0737
18·67	6·68	6·73	— 0·05	0·0719
23·5	6·94	7·33	— 0·39	—
24·83	7·06	7·44	— 0·38	—

b. Ablesungen von T. S. M. $A = 8{\cdot}44$. Berechnet für $M = 0{\cdot}078$.

t	x gef.	x ber.	Abweichung in ccm	$\frac{1}{t} \ln \frac{A'}{A'-x'}$, für $A' = 4{\cdot}84$, $x' = x - 3{\cdot}60$
6·5	3·60	3·32	+ 0·28	—
8·83	4·49	4·13	+ 0·36	—
13·67	5·54	5·40	+ 0·14	0·0785
15·33	5·77	5·73	+ 0·04	0·0744
20·67	6·31	6·53	— 0·22	0·0649
21·67	6·40	6·64	— 0·24	0·0640
35·17	6·80	7·48	— 0·68	—

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt.

Versuchs-Nr.	Säure in ccm	M	$M \cdot s^{2/3}$
22	12·39	0·0150	0·0786
23 a	10·37	0·0165	0·0785
23 b	10·37	0·0158	0·0751
24 a	8·88	0·0192	0·0823
24 b	8·88	0·0190	0·0815
25	6·98	0·0223	0·0814
26 a	6·95	0·0210	0·0765
26 b	6·95	0·0210	0·0765
27	5·83	0·0240	0·0777
28 a	4·02	0·0305	0·0771
28 b	4·02	0·0305	0·0771
29 a	3·20	0·0350	0·0760
29 b	3·20	0·0350	0·0760
		Mittel	0·0780
30 a	0·95	0·078	0·0754
30 b	0·95	0·078	0·0754

Unerwarteter Weise werden die Konstanten mit abnehmender Säuremenge immer grösser, und zwar bleibt der Wert von $Ms^{2/3}$ innerhalb der Versuchsfehler konstant. Wir haben schon gesehen, dass auf ähnliche Weise k_1 und k_2 mit abnehmender Säuremenge wachsen, nur ist im letztern Fall die Zunahme der Kubikwurzel der Säure umgekehrt proportional. In beiden Fällen ist wahrscheinlich die reagierende Substanz eine solche, die in um so grösserer Menge vorhanden ist, je kleiner die Konzentration der Säure. Da es sich in allen Fällen um mehrsäurige Basen, bzw. deren Salze handelt, ist die Erklärung möglicherweise darin zu suchen, dass nur der hydrolysierte Anteil der Salze die betreffende Umwandlung erleidet. Die Frage kann aber erst später ausführlich behandelt werden, nachdem das Verhalten anderer (besonders schwächerer) Säuren, sowie andere Farbstoffe, untersucht worden ist.

Die diesbezüglichen Versuche sind schon im Gang, und wir hoffen bald darüber berichten zu können.

Zusammenfassung.

Das Kolorimeter hat sich zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten gefärbter Substanzen als geeignet erwiesen. Mit sehr verdünnten Lösungen von Brillantgrün wurden folgende Resultate erhalten.

1. Die Umlagerungsgeschwindigkeit der Farbbase in Gegenwart von Alkali ist dem Produkt aus den Konzentrationen des Farbsalzes und des Hydroxyls proportional. Die Konstante stimmt mit der von Hantzsch und Osswald auf andere Weise erhaltenen befriedigend überein.

2. In Gegenwart von Salzsäure geht das Farbsalz langsam in eine farblose Verbindung (saures Salz) über. Die Reaktion ist umkehrbar, und im Gleichgewicht ist:

$$k_1 . (\text{Farbsalz}) . (\text{Säure}) = k_2 . (\text{saures Salz}),$$

worin $\frac{k_2}{k_1}$ von der Säure unabhängig ist, k_1 und k_2 aber annähernd der Kubikwurzel aus der Konzentration der Säure umgekehrt proportional sind, solange letztere nicht zu klein ist.

3. Behandelt man eine Lösung des Carbinols mit Salzsäure, so finden drei Reaktionen statt: 1. Bildung des Farbsalzes, 2. Bildung des sauren Salzes und 3. Zerfall des letztern in Farbsalz + Säure. Wenn die Geschwindigkeiten von 2. und 3. bekannt sind, kann durch einen komplizierten Ausdruck die von 1. berechnet werden. Es ist gezeigt worden, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion (Bildung des Farbsalzes aus dem Carbinol) gleich M. (Konzentration des Carbinols) ist, worin M eine solche Funktion der Säure ist, dass $Ms^{2/3}$ konstant bleibt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Unsern Kollegen, Herrn J. J. Manley, der durch manche praktische Winke die Arbeit wesentlich erleichtert hat, und Herrn D. H. Nagel, der die Güte hatte, das Manuskript durchzulesen, und dessen Kritik in vielen Punkten zur Klarheit der Darstellung beigetragen hat, sowie den Herren Stud. H. T. Tizard und F. B. Dutton, möchten wir hier unsern aufrichtigsten Dank aussprechen.

Daubeny Laboratory, Magdalen College, Oxford.
Oktober 1906.

Beiträge zur Bestimmung der innern Reibung.

Von

K. Beck.

In Gemeinschaft mit K. Ebbinghaus.

(Aus dem Labor. f. angewandte Chemie E. Beckmann der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

A. Über Einwirkung von Suspensionen und Emulsionen auf die Konstante der relativen innern Reibung.

Einige Versuche über die Einwirkung von suspendiertem oder emulgiertem Öl auf die Konstante der innern Reibung des Wassers.

Über den Einfluss von Suspensionen auf die Konstante der relativen innern Reibung ist bisher noch wenig bekannt, und es ist auch nicht vorauszusagen, inwiefern sich ein derartiger eventueller Einfluss geltend macht. Augenscheinlich wird die Zähigkeit einer Flüssigkeit erst dann erheblich vergrössert, wenn die suspendierten Teilchen in einer solchen Anzahl auftreten, dass sie einander räumlich sehr nahe gebracht werden, wie dies z. B. bei der Schlammbildung der Fall ist.

Eine auffallende Erscheinung ist es, dass die feinsten Suspensionen, wie sie uns bei den kolloidalen Lösungen vorliegen, auf die Konstante der innern Reibung des Mediums, in welchem die Suspension stattfindet, einen erheblichen Einfluss ausüben, und man könnte sich diese Erscheinung dadurch erklären, dass die suspendierten Teilchen bis zu molekularen Dimensionen einander nahe gerückt sind.

Dass im allgemeinen Suspensionen imstande sind, einen Widerstand zu leisten, scheint auch aus Untersuchungen hervorzugehen, wonach eine Verminderung der Leitfähigkeit einer Lösung eintritt, wenn Quarzteilchen darin suspendiert werden.

Um nun einigen Aufschluss zu erhalten über die Einwirkung von Suspensionen auf die Konstante der innern Reibung des Wassers, habe ich Suspensionen von Öl in Wasser gewählt.

Ich ging von dem Gesichtspunkt aus, ob sich nicht von einer bestimmten Konzentration des suspendierten Öles an, analog der Schlamm-

bildung beziehungsweise den kolloidal gelösten Substanzen ein erhöhter Einfluss bezüglich der Zähigkeit geltend macht.

Als zu suspendierendes Öl kam Rizinusöl zur Verwendung, das infolge seiner überaus hohen innern Reibung (bei 8° $z = 1583$, bei 24·8° $z = 361$ und bei 40·6° $z = 124$[1]) in bezug auf Wasser $= 1$) zu diesem Zweck sehr geeignet schien. Mit diesem Vorzug verbindet es noch die Eigenschaft, dass es sich leichter als andere Öle emulgieren lässt.

Die Versuche wurden in zwei Ostwaldschen Reibungsröhren ausgeführt, von denen die bei den Suspensionen verwendete für 4 ccm Wasser von 25° eine Ausflusszeit von 153·32″, und die bei den Emulsionen benutzte für 2 ccm Wasser von 25° eine Ausflusszeit von 67·3″ hatte.

a. Suspensionen.

Um die Suspensionen möglichst haltbar zu machen, wurde in dem Rizinusöl ungefähr 0·3% Cholesterin gelöst und das Gemisch von Öl und Wasser mittels einer Schüttelmaschine ca. eine halbe Stunde energisch durchgeschüttelt.

Die auf diese Weise hergestellten Suspensionen hielten sich, vorausgesetzt, dass der Ölgehalt eine gewisse Grenze nicht überschritt, für die Dauer der Untersuchung, ohne sich merklich zu entmischen. Erst nach Verlauf von ungefähr einer Stunde trat allmählich Entmischung ein.

Es wurden zwei derartige Suspensionen untersucht und folgende Resultate dabei erhalten:

3 ccm von dem Rizinusöl, in welchem etwas Cholesterin gelöst war, wurden mit 100 ccm Wasser eine halbe Stunde lang geschüttelt. Bei der Untersuchung verschiedener Proben ergab sich jedesmal als Durchflusszeit 154·32″. Diese Zeit stimmt mit der für reines Wasser (153·32″) annähernd überein. Wenn man nun das durch den Ölzusatz kleiner als das spezifische Gewicht des Wassers gewordene spezifische Gewicht der Suspension in Betracht zieht, so ergibt sich für die innere Reibung der Suspension bei 25°:

Spezifisches Gewicht der Suspension	=	0·994
„ „ des Wassers	=	0·9971
Durchflusszeit der Suspension	=	154·32″
„ des Wassers	=	153·32″

$$z = \frac{0{\cdot}994 \times 154{\cdot}32}{0{\cdot}9971 \times 153{\cdot}32} = 1{\cdot}0034,$$

[1]) Kahlbaum und Räber, Die Konstante der innern Reibung des Rizinusöles.

was man, wenn nicht zu vermeidende Fehler in Ablesung usw. berücksichtigt werden, schlechtweg als $z = 1$ auffassen kann, woraus zu entnehmen ist, dass die in 100 Teilen Wasser suspendierten drei Teile Öl ohne erheblichen Einfluss auf die Konstante der innern Reibung des Wassers geblieben sind. Der zweite Versuch, der mit 10 ccm Rizinusöl in 100 ccm Wasser suspendiert unter den gleichen Bedingungen unternommen wurde, bestätigte das obige Ergebnis.

Es ergab sich für die Suspension eine Durchflusszeit von 154·58″, während Wasser allein in 153·32″ durchfloss. Daraus lässt sich bei einem spezifischen Gewicht der Suspension von 0·990 berechnen:

$$z = \frac{154{\cdot}58 \times 0{\cdot}990}{153{\cdot}2 \quad \times 0{\cdot}9971} = 1{\cdot}00.$$

Mit andern Worten, auch in diesem Falle ist der Zusatz von zehn Teilen zu hundert Teilen Wasser ohne jegliche Einwirkung auf die innere Reibung des letztern geblieben.

Weitere Versuche, auf diese Weise einigermassen haltbare Suspensionen zu bekommen, verliefen erfolglos, da die Entmischung so rasch eintrat, dass eine genaue Untersuchung nicht möglich war.

Versuche, Emulsin an Stelle von Cholesterin zu verwenden, schlugen ebenfalls fehl, denn auch in diesem Falle fand bei einem Zusatz von mehr Rizinusöl als 10 auf 100 zu rasche Entmischung statt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen kann man dahin zusammenfassen, dass eine Suspension von Öl in Wasser in einer Konzentration bis 10% keine wesentliche Änderung der Konstanten der innern Reibung zur Folge hat. Wie es sich bei höhern Konzentrationen verhält, konnte aus oben angeführten Gründen nicht festgestellt werden, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass von einer gewissen Konzentration an, d. h. von dem Punkt an, wo die suspendierten Ölteilchen räumlich sehr nahe gebracht werden, die sehr hohe innere Reibung des Rizinusöles wieder zu ihrem Rechte gelangen wird.

Anschliessend hieran kamen

b. Emulsionen

zur Untersuchung.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen mit Hilfe von Cholesterin oder Emulsin eine haltbare Emulsion zu bekommen, blieb nichts anderes übrig, als nach der Anleitung des Arzneibuches[1]) Emulsionen herzustellen. Diese Art, bei welcher man überaus haltbare Emulsionen

[1]) Kommentar für das Arzneibuch I, S. 625.

erzielt, hat für unsere Zwecke den Nachteil, dass ausser dem Öl Gummi arabicum verwendet werden muss, welcher an und für sich die innere Reibung des Wassers beträchtlich erhöht[1]). Man darf also bei der Berechnung der innern Reibung der Emulsion den erhaltenen Wert nicht auf Wasser = 1 beziehen, sondern muss ihn auf die betreffende kolloidale Gummilösung = 1 beziehen. Erst durch Bestimmung des Reibungskoeffizienten der verwendeten Gummilösung in bezug auf Wasser = 1 lässt sich der Reibungskoeffizient der Emulsion auf Wasser = 1 umrechnen. Dabei entsteht die Frage, ob man die als Vergleichsflüssigkeit dienende Gummilösung in einer Konzentration verwenden soll, die dem Prozentgehalt an Gummi in der Emulsion entspricht, oder ob man eine Lösung, in welcher so viel Gummi und Wasser enthalten sind wie in der Emulsion abzüglich des Öles, anwenden soll.

Ich habe Lösungen in beiden Konzentrationen als Vergleichsflüssigkeiten benutzt. Bei der Umrechnung auf Wasser müssen dann die aus beiden Versuchen erhaltenen Werte übereinstimmen.

Die Herstellung der Emulsion erfolgt kurz folgendermassen: Auf 2 Teile Öl kommen ca. 1 Teil Gummi und 1·5 Teile Wasser, und zwar in der Reihenfolge, dass man zu dem Öl in einer Reibschale die entsprechende Menge Gummi gibt und das Gemisch mit einem Pistill innig zusammen reibt. Ist dies erreicht, so setzt man die berechnete Menge Wasser zu und mischt abermals so lange, bis das für eine gelungene Emulsion typische Knacken auftritt. Nun kann man nach Belieben allmählich mit Wasser verdünnen, ohne dass eine Entmischung zu befürchten ist, und man erhält eine milchweisse, je nach dem Wasserzusatz mehr oder weniger zähe Flüssigkeit.

Zuerst wurde untersucht eine Emulsion, hergestellt aus: 5 Teilen Rizinusöl + 4 Teilen Gummi + 91 Teilen Wasser.

Ihre Durchflusszeit betrug 180·88″, ihr spezifisches Gewicht war 1·0097. Als Vergleichsflüssigkeiten dienten Lösungen von Gummi in Wasser von nachstehender Konzentration:

Lösung I: 4 Teile Gummi + 96 Teile Wasser:

Durchflusszeit	= 172·8″
Spezifisches Gewicht	= 1·0118
z bez. auf Wasser = 1	= 2·606

[1]) Im Grunde genommen ist ja eine auf diese Weise hergestellte Emulsion nichts anderes als eine sehr feine Suspension, die nur den Vorzug der Haltbarkeit der kolloidalen Gummilösung verdankt, welche in den oben beschriebenen Suspensionen fehlt.

Lösung II; 4 Teile Gummi + 91 Teile Wasser:

Durchflusszeit	=	175·6"
Spezifisches Gewicht	=	1·0119
z bez. auf Wasser = 1	=	2·646.

Daraus liessen sich folgende Werte für die relative innere Reibung der Emulsion berechnen:

A. bezogen auf Gummilösung I:	$z = 1·044$
B. bezogen auf Gummilösung II:	$z = 1·027$

Nun lassen sich die unter A. und B. erhaltenen Werte auf Wasser = 1 als Vergleichsflüssigkeit umrechnen nach der Formel:

$$z_w = z_g \times z,$$

wo z_w den Wert der innern Reibung der Emulsion bezogen auf Wasser = 1,

z_g den Wert der innern Reibung der entsprechenden Gummilösung bezogen auf Wasser = 1,

z den Wert der innern Reibung der Emulsion bezogen auf die entsprechende Gummilösung

vorstellen.

Man erhält nun für

A. $z_w = 1·044 \times 2·606$
$= 2·722$

und für:

B. $z_w = 1·027 \times 2·646$
$= 2·719$

zwei Werte, welche innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

Beide Werte unterscheiden sich aber ein wenig von den Werten der innern Reibung der betreffenden Gummilösungen ohne den Zusatz von Rizinusöl, und zwar tritt eine Erhöhung ein:

im ersten Falle um	4·2 %
im zweiten Falle um	2·62 %

ein Zeichen, dass die Emulsion des Rizinusöles nicht ohne Einfluss geblieben ist.

Beim zweiten Versuche handelte es sich um eine Emulsion auf 10 g Rizinusöl + 4 g Gummi + 86 g Wasser:

Durchflusszeit	=	213·95"
Spezifisches Gewicht	=	1·0072

Schon bei diesen Messungen ereignete es sich manchmal, dass die Emulsion in der Kugel oberhalb der Kapillare teilweise hängen blieb, was natürlich grossen Einfluss auf die Durchflusszeit hatte. Es musste deshalb immer nach zwei Messungen die Röhre gereinigt und eine neue Probe genommen werden.

Als Vergleichsflüssigkeiten wurden in diesem Falle benutzt:

Lösung I: 4 Teile Gummi + 96 Teile Wasser:

Spezifisches Gewicht	= 1·0118
Durchflusszeit	= 172·8″
z bez. auf Wasser = 1	= 2·606.

Lösung II: 4 Teile Gummi + 86 Teile Wasser:

Spezifisches Gewicht	= 1·012
Durchflusszeit	= 178·5″
z bez. auf Wasser = 1	= 2·692.

Als Werte für die relative innere Reibung der Emulsion ergaben sich dann folgende:

A. Bezogen auf Gummilösung I:	$z = 1·232$
B. Bezogen auf Gummilösung II:	$z = 1·192$

Rechnet man nun die Werte für z, die unter A. und B. erhalten wurden, nach der oben angeführten Formel auf Wasser als Vergleichsflüsigkeit um, so ergibt sich für

A. $z_w = 1·231 \times 2·606 = 3·209$

und für: B. $z_w = 1·192 \times 2·692 = 3·211$.

Diese zwei Werte für die relative innere Reibung der Emulsion, bezogen auf Wasser = 1, zeigen nun schon eine erhebliche Verschiedenheit im Vergleich mit der entsprechenden Gummilösung ohne Zugabe von Rizinusöl, und zwar:

im ersten Falle um 22·98%
im zweiten Falle um 19·31%,

woraus sich ergibt, dass in einer 10%igen Emulsion das Rizinusöl auf den Koeffizienten der innern Reibung schon einen bedeutenden Einfluss ausübt, und zwar, indem es ihn erhöht.

Zum Schluss wurde noch eine Emulsion untersucht, die aus 20 Teilen Rizinusöl, 8 Teilen Gummi und 72 Teilen Wasser bestand. Ihre Durchflusszeit war = 749·15″, ihr spezifisches Gewicht = 1·020.

Noch mehr als bei der 10%igen Emulsion störte hier die zähe Konsistenz die Genauigkeit der Messungen.

Als Vergleichsflüssigkeit diente eine Lösung von 8 Teilen Gummi in 72 Teilen Wasser mit Durchflusszeit = 207·4″, spezifischem Gewicht = 1·039 und z bezogen auf Wasser = 1 = 3·299. Die relative innere Reibung der Emulsion, bezogen auf diese Lösung = 1, ist:

$$z = 3·546.$$

Beziehen wir nun diese Werte auf Wasser = 1, so ergibt sich wie oben: A. $z_w = 3·546 \times 3·299 = 11·698$.

B. $z_w = 4·432 \times 3·098$ (berechnet) $= 13·47$.

Es resultiert also eine Zunahme der relativen innern Reibung bei Zusatz von 20% Rizinusöl:

im ersten Falle um 35·46%
im zweiten Falle um 44·3 %.

Man sieht hieraus, dass bei einer Emulsion (hergestellt mit Hilfe von kolloidaler Gummilösung) eines Öles in Wasser der Wert der innern Reibung von Anfang an mit dem Gehalt an Öl zunimmt, während bei einer Suspension eines Öles in Wasser der Wert der innern Reibung bis zu 10% Ölgehalt sich nicht geändert hatte.

Weitere Messungen wurden durch die Zähigkeit höherprozentiger Emulsionen derart erschwert, dass genaue Resultate nicht erzielt werden konnten.

Zur bessern Übersicht über die Zunahme der innern Reibung der Emulsionen (bezogen auf Wasser = 1), bei steigendem Ölgehalt, diene ein Diagramm (siehe Fig. 1). In dieser sind die Werte für die innere

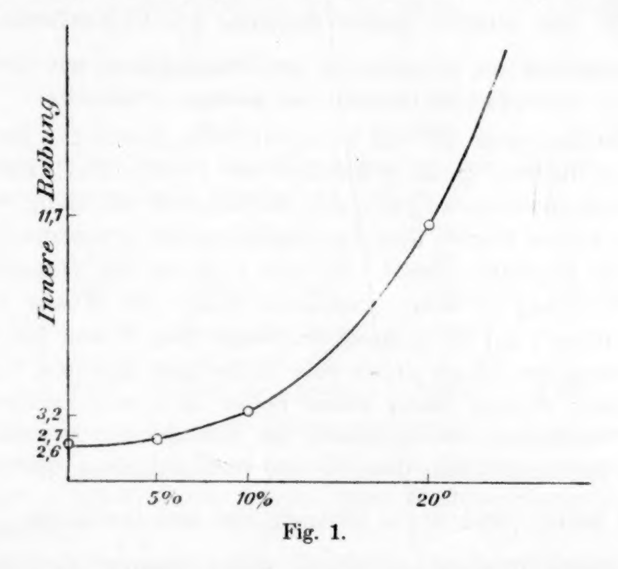


Fig. 1.

Reibung auf der Ordinate und der Prozentgehalt an Öl auf der Abszisse aufgetragen. Als Ausgangspunkt ist die relative innere Reibung einer 4%igen Gummilösung, bezogen auf Wasser = 1, gewählt (z = 2·606, bez. auf Wasser = 1). Es konnte in der Kurve bei den untersuchten Konzentrationen ein Inflexionspunkt nicht konstatiert werden, doch ist der Verlauf der Kurve derart, dass man daraus entnehmen kann, dass von einer bestimmte Konzentration an die Zähigkeit der Emul-

sion oder Suspension bedeutend wachsen muss, was man ja auch ohne weiteres aus ihrer dickflüssigen Konsistenz schliessen kann. — Bei Gegenwart eines kolloidalen Stoffes (Gummi) tritt der Einfluss der Suspension auf die innere Reibung bereits im Gebiete der niedrigen Konzentration deutlich zutage. Der Grund hierfür mag auf der feinern Verteilung des Öles, welche sich hier in gewissem Grade einer kolloidalen Suspension schon mehr nähert, beruhen.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Suspensionen und Emulsionen von Rizinusöl und Wasser führte zu dem Ergebnis, dass bei erstern die innere Reibung bis zu einem Gehalt von 10% Öl nicht merklich verändert wird, während bei den Emulsionen ein starkes Ansteigen der Reibungswerte beobachtet wurde.

B. Die relative innere Reibung des Chloroforms.

Ein Beitrag zur Bestimmung von Flüssigkeiten mit hohem spezifischen Gewicht bei geringer Viskosität.

Bekanntermassen gilt das Poiseuillesche Gesetz zur Bestimmung der innern Reibung genau genommen nur für den Fall, dass die auf die Flüssigkeit wirkende Kraft durch die Zähigkeit vollständig verbraucht wird, mit andern Worten, dass die Flüssigkeit ohne erhebliche Geschwindigkeit die Kapillare verlässt. So wird z. B. der bei Vernachlässigung dieser Bedingung in Frage kommende Fehler für Wasser von Ostwald-Luther[1]) auf 0·6% angegeben, wenn man Wasser bei einer Niveaudifferenz von 10 cm durch eine 10 cm lange Kapillare von 0·5 mm Durchmesser strömen lässt. Dieser Fehler muss sich naturgemäss bedeutend vergrössern, wenn es sich um Flüssigkeiten handelt, die bei einem hohen spezifischen Gewicht eine verhältnismässig geringe innere Reibung haben; denn er ist abhängig von dem Quotienten $\frac{d^2}{\eta}$, wo d das spezifische Gewicht und η die innere Reibung der betreffenden Flüssigkeit bedeuten. Demgemäss findet man für derartige Flüssigkeiten leicht zu hohe Werte für die innere Reibung.

Es ist deshalb vorgeschlagen worden, bei solchen Messungen die Flüssigkeit gegen einen Druck ausfliessen zu lassen[2]) und die für die

[1]) Physiko-chemische Messungen 1902, 260.

[2]) Diese Zeitschr. 48, 650 (1904).

relative innere Reibung des Chloroforms zu hoch gefundenen Werte[1]) gaben zur Nachprüfung nach diesem Verfahren Veranlassung.

Für die Messung diente eine Auswahl von Kapillaren von verschiedenem Durchmesser. Die Röhren V und VI wurden übertrieben weit gewählt, um den Unterschied deutlicher zu machen. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25° ausgeführt und auf Wasser von 25° = 1, bzw. auf 96%igen Alkohol = 1 bezogen.

Die Durchflusszeiten für Wasser (t_w), Alkohol (t_A) und Chloroform (t_c) in den verschiedenen Röhren waren folgende: (die Röhren sind dem Durchmesser der Kapillaren nach geordnet. Ein ccm Wasser hatte folgende Ausflusszeiten:

In Röhre	I	II	III	IV	V	VI
	1417·93″	119·4″	110·32″	84·12″	18·63″	15·42″)

In Röhre	I	II	III
t_w	1417·93″	119·4″	330·96″
t_A	2510·20	211·3	588·46
t_c	570·04	48·74	136·2

In Röhre	IV	V	VI
t_w	67·3″	121·1″	123·36″
t_A	118·86	217·69	216·73
t_c	27·43	57·15	58·6

Entsprechend diesen Durchflusszeiten ergaben sich die Werte für die relative innere Reibung von Chloroform:

bezogen auf Wasser von 25° = 1

Röhre	I	II	III	IV	V	VI
	0·60	0·61	0·61	0·61	0·69	0·72

bezogen auf 96%igen Alkohol

I	II	III	IV	V	VI
0·416	0·423	0·424	0·424	0·481	0·496

Aus diesen Werten ist ohne weiteres ersichtlich, dass mit zunehmender Kapillarweite auch der Wert für die innere Reibung wächst. Für das Verhältnis Alkohol : Wasser kommt dieser Einfluss naturgemäss weniger zur Geltung.

Um nun bei den weiten Kapillaren die Durchflusszeit zu vergrössern und hiermit auch die Wirkung der Gravitation zu kompen-

[1]) Heubner, Archiv f. experim. Pathol. und Pharm. **53**, 280. Die bei abnehmender Kapillarenweite geringer ausfallenden Werte für die relative innere Reibung von Chloroform gaben Heubner Veranlassung, einen direkten Einfluss der Gefässwand auf die Flüssigkeit anzunehmen, während Beck und Hirsch (Archiv f. experim. Pathol. und Pharm. **54**, 60) diese Erscheinung auf die Versuchsbedingungen zurückführten.

sieren, wurde den verschiedenen Flüssigkeiten ein bestimmter vergleichbarer Druck entgegengesetzt.

Zu diesem Zweck wurde der Druckapparat von Beck und Hirsch[1]) an die weite Öffnung der Reibungsröhre dicht schliessend angeschlossen und ein so hoher Druck hergestellt, dass die Flüssigkeit eben noch aus der Kapillaren ausströmen konnte. Die angewandten Drucke setzt man am zweckmässigsten in das Verhältnis der spezifischen Gewichte der zu messenden Substanzen, da sie dann bei der Berechnung nicht besonders berücksichtigt zu werden brauchen. Da Druckschwankungen während des Versuchs die Genauigkeit der Messungen erheblich beeinträchtigen konnten, wurde zwischen Druckapparat und Reibungsröhre ein mit Wasser gefülltes zylindrisches Gefäss eingeschaltet, in welchem die Glasröhre, entsprechend der Niveaudifferenz des Wassers im Manometer so tief eingetaucht war, dass der beim Ausfliessen entstehende Überdruck durch obige Röhre entweichen konnte (vergl. Fig. 2).

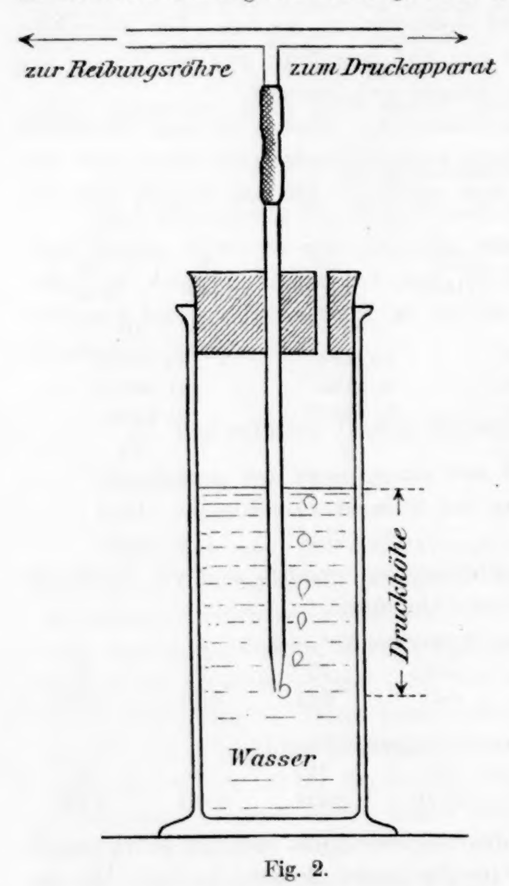


Fig. 2.

Es ergaben sich z. B. nun folgende Durchflusszeiten:

Röhre IV	t_A 265″	bei 55 mm Gegendruck
	t_C 60·14	„ 100·9 mm „
Röhre VI	t_A 457·02″	bei 45 mm Gegendruck
	t_C 152·2	„ 82 „ „

Die entsprechenden Werte für die relative innere Reibung waren:

[1]) Diese Zeitschr. 48, 643 (1904).

bezogen auf 96 %igen Alkohol				bezogen auf Wasser			
Röhre IV	0·417	gegen früher	0·424	Röhre IV	0·601	gegen früher	0·609
V	0·439	„ „	0·481	V	0·632	„ „	0·694
VI	0·451	„ „	0·496	VI	0·649	„ „	0·710

Bei Röhre IV wurde im Vergleich zu Röhre I (engste Kapillare) der Fehler von 1·4 % auf 0·083 % herabgedrückt. Bei Röhre V von 15·58% auf 5·2% und bei Röhre VI von 18% auf 8%, wenn man die Messungen auf Wasser bezieht. Hieraus geht hervor, dass man durch Hemmung der Durchflussgeschwindigkeit den Fehler, der sich bei sehr weiten Kapillaren zeigt, bedeutend verringern und den, der bei Verwendung von mittlern Kapillaren in Frage kommt, nahezu aufheben kann. Desgleichen ist zu ersehen, dass ein direkter Einfluss der Röhrenwand auf die Flüssigkeit, wie Heubner seinen Versuchen entnehmen zu müssen glaubte, für die Abweichung nicht in Frage kommt, dass diese sich vielmehr aus dem bei der grossen Durchflussgeschwindigkeit vermehrt zur Geltung kommenden Einfluss der Gravitation des spezifisch schweren und gering viskösen Chloroforms erklären lässt.

Beck und Hirsch[1]) haben auch darauf hingewiesen, dass durch schnellere Verdunstung des Chloroforms bei der langen Versuchsdauer die Abweichung grösser werden könnte. Durch Verdunstenlassen von Chloroform in Gefässen, die dem obern Teil eines Reibungsapparates nachgebildet waren, haben wir uns davon überzeugt, dass selbst bei langer Dauer des Versuchs normalerweise der durch Verdunsten verursachte Fehler einige Zehntelprozente nicht übersteigt.

Zum Schluss ist noch in Betracht zu ziehen, dass in der Praxis bei Untersuchungen von Flüssigkeiten mit geringer innerer Reibung Kapillaren wie die von Röhren Nr. V und VI, die hier einzig und allein nur zwecks deutlicherer Demonstration zur Verwendung kamen, mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Messung überhaupt nicht genommen werden dürfen. Es ist uns aber durch die Methode der Messung unter Anwendung von Gegendruck ein Hilfsmittel an die Hand gegeben, die Genauigkeit von Reibungsbestimmungen zu erhöhen, ohne allzuenge Kapillaren verwenden zu müssen. Denn die ganz engen Kapillaren, wie z. B. die bei diesen Messungen verwendete Kapillare Nr. I, haben, wenn sie auch die genauesten Messungen ermöglichen, den grossen Nachteil, dass sie sich durch unvermeidliche, dem Auge oft kaum sichtbare Verunreinigungen der zu untersuchenden Substanz (wie z. B. Filterhärchen usw.) sehr leicht verstopfen und so die Messung sehr erschweren, wenn nicht überhaupt unmöglich machen.

---

[1]) Loc. cit.

Beitrag zur Kenntnis der Neutralsalzwirkung.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Bohdan von Szyszkowski.

1. Die gelbe Farbe verdünnter Methylorangelösungen geht bekanntlich durch schwache Säuren (wie Kohlensäure) in Gelborange, durch mittelstarke (wie Essigsäure) in Orangerosa, durch starke Säuren in prächtig rosa über. Der Farbenton der Lösung kann also als Mass für die H-Ionenkonzentration angesehen werden[1]). Nimmt man dies an, so beweisen die folgenden Versuche, dass Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak in starken Neutralsalzlösungen viel stärker dissociiert sind als in reinem Wasser[2]).

Das Prinzip der Methode beruhte auf dem Vergleiche der Farbe des Methylorange in verschiedenen Salzlösungen von verschiedener Konzentration nach Durchleiten von Kohlensäure, sowie auf der Untersuchung des Einflusses der Kohlensäurekonzentration auf den Farbenumschlag.

2. In einer gesättigten Kochsalzlösung schlägt die Farbe von Methylorange nach Durchleiten von Kohlensäure in Rosa um, in rein wässerigen Lösungen in Orangegelb. Der Unterschied der Färbung in diesen beiden Fällen ist ganz auffallend und um so merkwürdiger, als in einer gesättigten Kochsalzlösung die Löslichkeit von Kohlensäure über zweimal geringer als im Wasser ist[3]).

Um im allgemeinen zu beurteilen, ob die Kohlensäurekonzentration für den Farbenumschlag massgebend ist, habe ich zu einer gesättigten

---

[1]) Vergl. die Arbeiten von Friedenthal, Salessky, Fels, Salm in Z. f. Elektroch. **10** (1904).

[2]) Bei dieser Schlussfolgerung musste angenommen werden, dass die Neutralsalze die Dissociation des Methylorange nicht beeinflussen. Tatsächlich bleibt dessen gelbe Farbe in CO_2-freien Neutralsalzlösungen unverändert.

[3]) Nach eigenen Messungen und nach Setchenoff. Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 231 (1892).

Kochsalzlösung (mit kohlensäurefreiem Wasser bereitet) tropfenweise eine gesättigte Kohlensäurelösung zugesetzt. Die ersten Tropfen riefen eine orangerosa, die nächsten Tropfen eine rosa Färbung hervor, welche bei weiterm Zusatze keine merkliche Farbenvertiefung erlitt, gerade wie beim Titrieren mit mittelstarken Säuren. Dies zeigt anschaulich, dass nicht die gesamte Konzentration, sondern der Dissociationszustand der ersten zugesetzten Tropfen der Säure massgebend ist.

In den weitern Betrachtungen werden die Salzlösungen als Lösungsmittel, die Kohlensäure als gelöster Stoff angesehen.

In Kochsalzlösungen, die mit Kohlensäure gesättigt sind, fällt der Rosaton des Methylorange mit abnehmender Konzentration des Kochsalzes. In den Konzentrationen 5·5-, 4-, 3-, 2- und 1-norm. bleibt es immer noch deutlich rosa, bei niedern Konzentrationen geht es in Orangerosa über und ist bei sehr kleinen kaum von der gelborangen Färbung der rein wässerigen Kohlensäurelösung verschieden.

Einen quantitativen Einblick in die Erscheinung habe ich folgendermassen bekommen. Essigsäure färbt sich mit Methylorange in schwachen Lösungen orangerosa und bei zunehmender Säurekonzentration immer tiefer rosa. Die Unterschiede des Farbentons sind sehr deutlich und können bei kleinen Essigsäurekonzentrationen als Mass der in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration dienen. Denselben Effekt zeigen die Kohlensäure-Natriumchloridlösungen.

Eine ganze Anzahl von Essigsäurelösungen, deren Konzentrationen zwischen 0·0022- und 0·046-norm. lagen, dienten als Vergleichslösungen, mit denen die Kohlensäurelösungen in gesättigter Natriumchloridlösung verglichen wurden. Die Konzentration der letztern schwankte zwischen 0·00026- und 0·0062-norm. Alle Lösungen wurden mit der gleichen Anzahl Tropfen der Methylorangelösung versetzt. Die korrespondierenden Konzentrationen von Essig- und Kohlensäure von gleicher Färbung (gleiche Wasserstoffionenkonzentration) sind in Tabelle 1 angegeben:

Im Durchschnitt ist die Konzentration gleichen Wasserstoffionengehalts bei Essigsäurelösungen 14 mal grösser als bei Kohlensäure in Natriumchloridlösung.

Tabelle 1.

$C_{C_2H_4O_2}$	$C_{H_2CO_3}$	$\frac{C_{C_2H_4O_2}}{C_{H_2CO_3}}$	Mittel
0·0092	0·0005	18	
0·0174	0·0018	10	14
0·0446	0·0030	16	

Obgleich der Versuch bloss eine rohe Annäherung darstellt und keine genaue Bestimmung der Grösse der Kohlensäuredissociationskonstante gestattet, zeigt er doch ganz bestimmt und eindeutig, dass in einer gesättigten Kochsalzlösung die Dissociationskonstante der Kohlensäure viel grösser ist als diejenige der Essigsäure in Wasser.

In Wasser sind die korrespondierenden Konstanten folgende:

$$K_{C_2H_4O_2} = 0{\cdot}00180$$
$$K_{H_2CO_3} = 0{\cdot}0000304,$$

also für Kohlensäure 60 mal kleiner als für Essigsäure.

Die Kochsalzlösung, als Lösungsmittel betrachtet, übt auf Kohlensäure eine über 100 mal grössere Dissociationskraft als Wasser aus. Diese Zunahme der dissociierenden Kraft des Lösungsmittels ist das, was man Neutralsalzwirkung nennt. Nur Elektrolyte üben diese Wirkung aus. In einer gesättigten, mit Methylorange versetzten Zuckerlösung ändert sich die gelbe Farbe nach Durchleiten von Kohlensäure in Orangegelb genau so wie in rein wässerigen Lösungen. Ich vermutete daher eine Beziehung zwischen der spezifischen Leitfähigkeit der verwendeten Salzlösungen und dem Farbenton.

Ich habe gesättigte Lösungen von verschiedenen Salzen untersucht und gefunden, dass der vermutete Zusammenhang nicht vorhanden ist. In der Tabelle 2 sind die Salzlösungen nach der Grösse ihrer spezifischen Leitfähigkeit ($\varkappa$) geordnet; $\frac{1}{v}$ bedeutet die Konzentration, die letzte Kolumne zeigt die Reihenfolge der Stärke des Farbentons nach Durchleiten von Kohlensäure und Hinzufügen von Methylorange.

Tabelle 2.

	$\frac{1}{v}$	$\varkappa$	Farbenton
KCl	3·9	0·28	4
$NaCl$	5·5	0·21	1
KNO_3	2·75	0·17	5
$NaNO_3$	7·1	0·16	3
$^1/_2 BaCl_2$	3	0·15	1

Am stärksten gefärbt sind $BaCl_2$- und $NaCl$-Lösungen, dann folgt $NaNO_3$, KCl, am schwächsten KNO_3.

Im Gegenteil zeigten die Lösungen von gleicher Konzentration 2·5-normal ungefähr gleiche Färbung.

Tabelle 3[1]).

	$\frac{1}{v}$	$\varkappa$	
$^1/_2\ BaCl_2$	2·5	0·125	100%
$NaCl$		0·141	
KCl		0·211	90%
$NaNO_3$		0·115	
KNO_3		0·152	80%

Die Zahlen der letzten Kolumne zeigen die Stärke des Farbentons in Prozenten geschätzt. Die Unterschiede des Tons waren jedenfalls sehr klein. Bei steigender Verdünnung glichen sie sich aus. Bei 1-normalen Lösungen war kein Unterschied bei den ersten vier Lösungen wahrnehmbar, die KNO_3-Lösung schien etwas heller zu sein.

Diese Reihe von Versuchen würde zeigen, dass die dissociierende Kraft bei gleicher Konzentration des Lösungsmittels dieselbe bleibt für verschiedene Salze. Bei höhern Konzentrationen, wenn die individuellen Eigenschaften der Salze überwiegen, findet man noch kleine Abweichungen, bei steigender Verdünnung aber, wenn die additiven Eigenschaften der Salze in den Vordergrund treten, scheint die dissociierende Kraft des Lösungsmittels nur eine Funktion der Konzentration zu sein, und nicht von der Natur des Salzes abzuhängen.

3. Um mich zu überzeugen, ob andere schwache Elektrolyte sich ähnlich der Kohlensäure verhalten, habe ich Essigsäurelösungen von gleicher Konzentration in Wasser und Salzlösungen untersucht und gefunden, dass in mit Methylorange versetzten Salzsäurelösungen die Säure immer eine viel tiefere Färbung als im Wasser zeigt, was auf eine stärkere Dissociation im ersten Falle hindeutet.

Weiter fand ich, dass sehr verdünnte Ammoniaklösungen mit Phenolphtaleïn eine hellviolette Färbung geben, während in Salzlösungen die Färbung violettrot ist und sich der normalen Alkalienfärbung nähert. Endlich kann die Ammoniakkonzentration so klein gewählt werden, dass sie keine Färbung mit Phenolphtaleïn gibt. Dieselbe Konzentration ruft aber in Natriumchloridlösung noch eine helle violettrote Färbung her-

[1]) Die Sulfate konnten nicht untersucht werden. Die Kohlensäure ändert die Farbe von Methylorange in Natriumsulfatlösung gar nicht, die letztere bleibt gelb. Vielleicht üben die Sulfatanionen einen Einfluss auf den Dissociationszustand des Methylorange (Dimethylanilin-*p*-azobenzol-*p*-sulfosäure $N(CH_3)_2-C_6H_4-N_2-C_6H_4.SO_3H$) aus, so dass seine Empfindlichkeit gegen Wasserstoffionen verringert wird. Essig und Salzsäure geben in gesättigter Natriumsulfatlösung mit Methylorange eine schwächere Färbung als im Wasser. Vielleicht spielt auch die Hydrolyse von Natriumsulfat eine Rolle.

vor. Der letzte Versuch zeigt, dass die Hydroxylionenkonzentration bei gleicher Ammoniakkonzentration bedeutend grösser ist in einer Natriumchloridlösung als im Wasser. Die Vergrösserung der Ionenkonzentration ist ebenfalls durch Neutralsalzwirkung verursacht.

4. Auf die Theorie dieser Erscheinung wird an anderer Stelle näher eingegangen werden. Hier möchte ich nur eine kurze Bemerkung machen. Leitfähigkeitsmessungen ergeben bekanntlich, dass bei starken Elektrolyten die Ostwaldsche Konstante mit steigender Konzentration stark zunimmt. Fasst man dies als Neutralsalz- oder Ionenwirkung auf, so kann man angenähert die Abhängigkeit der Wirkung von der Ionenkonzentration finden.

Bekanntlich schliessen sich die Verdünnungsgesetze von Rudolphi, van 't Hoff und Kohlrausch den Erfahrungen gut an. Man kann nun diese Gesetze in folgender allgemeinen Gestalt zusammenfassen (x = Dissociationsgrad):

$$k \cdot \frac{x^n}{\sqrt{v}} = \frac{x^2}{(1-x)v} \qquad \begin{cases} n \text{ Rudolphi} = 0 \\ n \text{ van 't Hoff} = 1/2 \\ n \text{ Kohlrausch} = -2\cdot3 \text{ bis } +3\cdot4. \end{cases}$$

Der Faktor $\frac{x^n}{\sqrt{v}}$ würde der Neutralsalzwirkung Rechnung tragen[1]). Indes genügt diese Form nicht der Bedingung, dass für grosse Verdünnungen das Ostwaldsche Gesetz gilt. Es ist also wahrscheinlicher, dass, wie von Nernst, Jahn u. a. angenommen wird, die wahre Gestalt der Gleichung folgende ist:

$$k e^{\varphi\left(\frac{x}{v}\right)} = \frac{x^2}{(1-x)v}.$$

Die Funktion φ muss die Eigenschaft haben, dass sie mit wachsendem Argument zunimmt und für $\frac{x}{v} = 0$ ebenfalls $= 0$ wird.

---

[1]) Bei Rudolphi ist der Faktor $\frac{x^n}{\sqrt{v}}$ gleich der Quadratwurzel aus der Konzentration $\sqrt{\frac{1}{v}}$, bei van 't Hoff der Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration $\sqrt{\frac{x}{v}}$.

Kieff, 14. November 1906.

Beiträge zur relativen innern Reibung.

Von

K. Beck.

In Gemeinschaft mit W. Treitschke[1]) und K. Ebbinghaus[2]).

Aus dem Laboratorium f. angew. Chemie, E. Beckmann, der Universität Leipzig.

(Mit 9 Figuren im Text.)

A. Über die innere Reibung isomorpher Gemische.

In Gemeinschaft mit Brinkmann[3]) habe ich den Versuch gemacht, aus dem Wert für die relative innere Reibung von konstitutionsähnlichen Stoffen, bzw. isomorphen Gemischen bei ihren Schmelztemperaturen Schlüsse allgemeiner Natur zu ziehen. Die Versuche sind angestellt worden an der isomorphen Reihe:

$$C_6H_5CH_2 . CH_2C_6H_5, \quad C_6H_5 . CH_2 . NH . C_6H_5, \quad C_6H_5CH : CHC_6H_5,$$
$$C_6H_5 . CH : N . C_6H_5, \quad C_6H_5N : NC_6H_5 .$$

Diese Stoffe, die eine grosse Ähnlichkeit bezüglich des kristallographischen Verhaltens, des spezifischen Gewichts, des Molekulargewichts, der chemischen Zusammensetzung und Konstitution zeigen, besitzen dicht oberhalb ihres Schmelzpunktes gemessen eine nahezu übereinstimmende innere Reibung. Zwischen der innern Reibung der Gemische und deren Schmelzkurven besteht ein weitgehender Parallelismus, insofern als erstere eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist, falls auch die Schmelztemperaturen dieser Regel entsprechen. In den Fällen, wo die Schmelzkurve der Mischungsregel nicht folgt, nehmen auch die Werte für die innere Reibung einen dieser Kurve entsprechenden Verlauf. Bei den Temperaturen, die der Mischungsregel entsprechen, erhält man jedoch wieder lineare Werte für die innere Reibung. Es ist dies anscheinend eine Folge der weitgehenden Ähnlichkeit, welche diese Stoffe bezüglich ihrer verschiedensten Eigenschaften, im vorliegenden Falle auch bezüglich des Temperaturkoeffizienten für die innere Reibung aufweisen.

---

[1]) Dissertation 1905.

[2]) Dissertation 1906.

[3]) Diese Zeitschr. 48, 652 (1904).

Im folgenden sind zunächst die Untersuchungen an isomorphen Stoffen fortgesetzt worden, jedoch mit dem Unterschied, dass eine Auswahl von solchen getroffen worden ist, die besonders grosse Differenzen bezüglich des spezifischen Gewichts und des Molekulargewichts aufweisen. Diesen Anforderungen entsprechen die Gemische von:

p-Dibrombenzol + *p*-Dichlorbenzol
p-Chlorbrombenzol + *p*-Dibrombenzol
p-Chlorbrombenzol + *p*-Dichlorbenzol
Quecksilberbromid + Quecksilberjodid.

1. Die relative innere Reibung von p-Dichlor-, p-Dibrom- und p-Chlorbrombenzol, sowie der Gemische derselben (K. Ebbinghaus).

Die Messungen wurden in der gewöhnlichen Ostwaldschen Reibungsröhre ausgeführt. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts erfolgte nach dem früher geschilderten Verfahren[1]). In einer U-Röhre befand sich Wasser, in einer zweiten die zu untersuchende Substanz. Letztere U-Röhre befand sich in einem Thermostaten von entsprechender Temperatur. Zwischen diesen Röhren und einer Druckvorrichtung wurde Verbindung hergestellt und ein Druck ausgeübt. Die Steighöhen in den U-Röhren stehen dann im Verhältnis der spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten.

Die Werte für die relative innere Reibung wurden berechnet nach der Formel:

$$z = z_1 \frac{s \cdot t}{s_1 \cdot t_1},$$

wo z der gesuchte Koeffizient, z_1 der Koeffizient der Versuchsflüssigkeit, s und s_1 die entsprechenden spezifischen Gewichte und t und t_1 die betreffenden Durchflusszeiten bedeuten.

Die verwendeten Substanzen wurden jeweils von mechanischen Beimengungen durch Umkristallisieren oder Sublimieren vorher gereinigt.

Die Verdampfung war eine sehr geringe, bzw. es war nicht zu befürchten, dass durch unregelmässiges Verdampfen eine Änderung der Zusammensetzung entstehen könnte.

Die Gemische kamen in folgenden Zusammensetzungen zur Untersuchung:

100	Molekularprozente	+	0	Molekularprozente
80	"	+	20	"
60	"	+	40	"
40	"	+	60	"
20	"	+	80	"
0	"	+	100	"

---

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 654 (1904).

Die Messungen wurden ausgeführt einmal bei Temperaturen, die 0·5° über dem Schmelzpunkte der einzelnen Gemische lagen, sodann

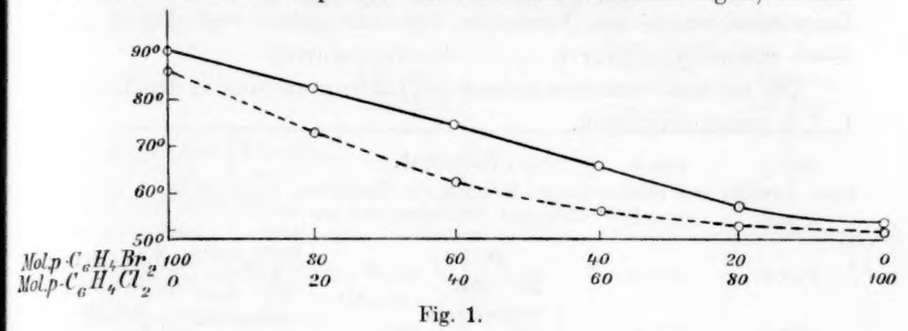


Fig. 1.

auch bei Temperaturen, die 0·5° über dem Schmelzpunkte der höchst schmelzenden Komponente lagen.

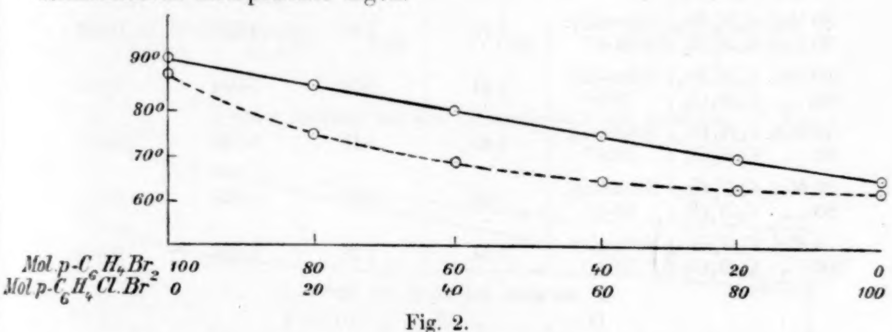


Fig. 2.

Die Schmelzpunkte wurden auf die übliche Weise — nach dem Verfahren der Schmelzpunktsbestimmung mit einem neben der Ther-

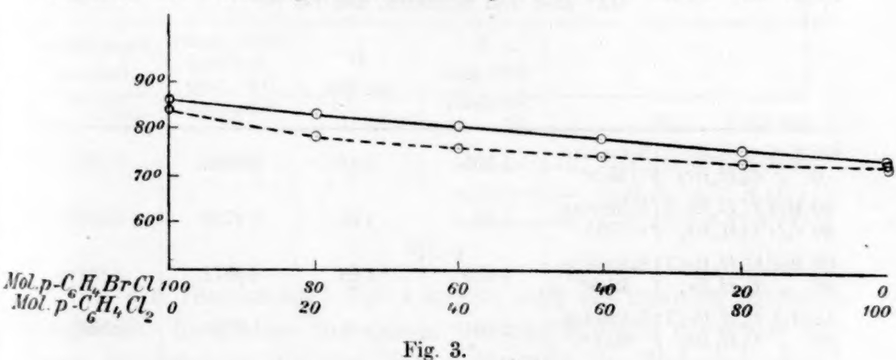


Fig. 3.

mometerkugel angebrachten Schmelzröhrchen — bestimmt. Als Thermometer wurde ein in Zehntelgrade geteiltes Normalthermometer benutzt und aus je zehn Bestimmungen der Durchschnitt genommen. Es

wurde unterschieden zwischen dem Punkt des Sinterns und dem Punkt, bei welchem auch die letzten Anteile geschmolzen waren. Letztere Temperatur wurde den Versuchen zugrunde gelegt (vgl. Fig. 1, 2, 3 —— Schmelzpunktskurve, ········ Sinterungskurve).

Die bei den Versuchen gefundenen Zahlenwerte sind in den Tabellen 1, 2, 3 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Spez. Gewicht und relative innere Reibung von Gemischen von $C_6H_4Br_2 + C_6H_4Cl_2$, 0·5° über dem Schmelzp. und bei 90°.

	D 0·5° über Schmelzp.	D bei 90°	Relat. innere Reibung 0·5° über Schmelzp.	Relat. innere Reibung bei 90°
100 Mol. $C_6H_4Br_2$, 0 „ $C_6H_4Cl_2$ — Schmelzp. 89·5°	1·85	1·85	1·162	1·162
80 Mol. $C_6H_4Br_2$, 20 „ $C_6H_4Cl_2$ — Schmelzp. 81·4°	1·74	1·65	1·077	0·945
60 Mol. $C_6H_4Br_2$, 40 „ $C_6H_4Cl_2$ — Schmelzp. 75·5°	1·61	1·58	1·044	0·893
40 Mol. $C_6H_4Br_2$, 60 „ $C_6H_4Cl_2$ — Schmelzp. 64.6°	1·49	1·45	0·946	0·765
20 Mol. $C_6H_4Br_2$, 80 „ $C_6H_4Cl_2$ — Schmelzp. 56·5°	1·36	1·33	0·920	0·700
0 Mol. $C_6H_4Br_2$, 100 „ $C_6H_4Cl_2$ — Schmelzp. 53·1°	1·24	1·18	0·856	0·609

z bezogen auf H_2O von 25° = 1.
D „ „ H_2O „ 20° = 1.

Tabelle 2.

Spez. Gewicht und relative innere Reibung von Gemischen von $C_6H_4BrCl + C_6H_4Br_2$ 0·5° über dem Schmelzp. und bei 90°.

	D 0·5° über Schmelzp.	D bei 90°	Relat. innere Reibung 0·5° über Schmelzp.	Relat. innere Reibung bei 90°
100 Mol. C_6H_4BrCl, 0 „ $C_6H_4Br_2$ — Schmelzp. 65·5°	1·505	1·46	0·9896	0·7957
80 Mol. C_6H_4BrCl, 20 „ $C_6H_4Br_2$ — Schmelzp. 70°	1·56	1·55	0·9750	0·8225
60 Mol. C_6H_4BrCl, 40 „ $C_6H_4Br_2$ — Schmelzp. 73·9°	1·625	1·59	0·9872	0·8517
40 Mol. C_6H_4BrCl, 60 „ $C_6H_4Br_2$ — Schmelzp. 80·1°	1·70	1·68	1·0556	0·9539
20 Mol. C_6H_4BrCl, 80 „ $C_6H_4Br_2$ — Schmelzp. 83·3°	1·775	1·75	1·0855	1·0159
0 Mol. C_6H_4BrCl, 100 „ $C_6H_4Br_2$ — Schmelzp. 89·5°	1·85	1·85	1·162	1·162

Tabelle 3.

Spez. Gewicht und relative innere Reibung von Gemischen von $C_6H_4BrCl + C_6H_4Cl_2$, 0·5° über dem Schmelzp. und bei 65·5°.

	D 0·5° über Schmelzp.	*D* bei 65·5°	Relat. innere Reibung 0·5° über Schmelzp.	Relat. innere Reibung bei 65·5°
100 Mol. C_6H_4BrCl / 0 „ $C_6H_4Cl_2$ } Schmelzp. 65·0°	1·505	1·505	0·9896	0·9896
80 Mol. C_6H_4BrCl / 20 „ $C_6H_4Cl_2$ } Schmelzp. 62·0°	1·375	1·374	0·9130	0·8838
60 Mol. C_6H_4BrCl / 40 „ $C_6H_4Cl_2$ } Schmelzp. 59·8°	1·35	1·34	0·9109	0·8657
40 Mol. C_6H_4BrCl / 60 „ $C_6H_4Cl_2$ } Schmelzp. 57·0°	1·32	1·31	0·9120	0·8436
20 Mol. C_6H_4BrCl / 80 „ $C_6H_4Cl_2$ } Schmelzp. 55·5°	1·29	1·28	0·8886	0·8172
0 Mol. C_6H_4BrCl / 100 „ $C_6H_4Cl_2$ } Schmelzp. 53·1°	1·24	1·22	0·856	0·7823

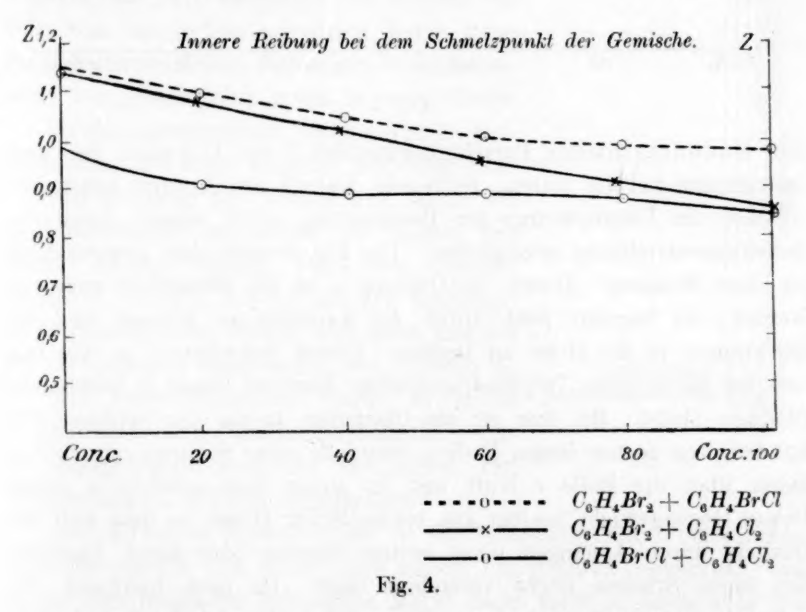


Fig. 4.

In den Diagrammen, Fig. 4 und 5, sind die Resultate graphisch dargestellt. Im grossen und ganzen erscheint hiernach die innere Reibung der Gemische als eine lineare Funktion der Zusammensetzung, und es ist fraglich, ob den geringen Abweichungen eine besondere Bedeutung beizulegen ist.

2. Die innere Reibung von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid, sowie des ausgezeichneten Gemisches derselben (W. Treitschke).

Die früher[1]) angegebene Vorrichtung, welche zur Bestimmung der innern Reibung bei Verwendung von undurchsichtigem Material dient, konnte nicht benutzt werden, da die Röhren des zur Verfügung stehen-

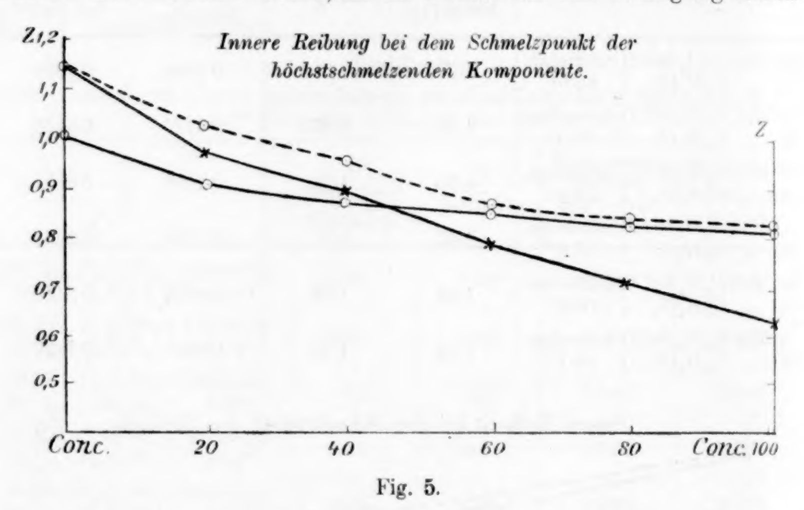


Fig. 5.

den Bodensteinschen Paraffinthermostaten[2]) zur Aufnahme der Messinstrumente zu eng waren. Es wurde deshalb ein Apparat konstruiert, welcher die Übermittlung der Beobachtung nach aussen durch eine Schwimmvorrichtung ermöglichte. Die Fig. 6 zeigt den Apparat fertig zu einer Messung. Durch die Öffnung *e* ist die Flüssigkeit angesaugt worden, sie beginnt jetzt, durch die Kapillare zu fliessen und den Schwimmer in die Höhe zu treiben. Dieser Schwimmer ist aus Glas und hat innen einen Tropfen Quecksilber, damit er besser in senkrechter Stellung bleibt. Mit ihm ist ein Glasfaden durch eine Schlinge verbunden, von dessen oberm Ende *c*, ebenfalls einer Schlinge, ein Seidenfaden über die Rolle *r* läuft und in einem Gegengewicht *g* endigt. Dieses Gegengewicht besteht aus einem Stück Draht, so dass sich sein Gewicht durch Anhängen eines weitern Stückes oder durch Abschneiden eines Stückes leicht verändern lässt. Da man hierdurch den Schwimmer ausbalanzieren kann, ist es nicht nötig, dass letzterer leichter wie die Flüssigkeit ist. Die Verbindung zwischen dem über die Rolle laufenden Seidenfaden und dem Schwimmer muss eine starre sein, der

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 651 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **30**, 119 (1899).

genauern Ablesung halber und auch, um den Schwimmer vor der Messung herunter drücken zu können, da er des leichten Ganges während der Messung wegen so ausbalanziert ist, dass er hierbei ohne Klemmen beweglich ist, infolgedessen aber nicht von selbst abwärts sinkt, wenn die Flüssigkeit durch die Kapillare hochgesaugt wird. Der Glasfaden trägt oben an einer geeigneten Stelle eine schwarze Perle, aus Wasserglas und Holzkohle hergestellt, als Marke.

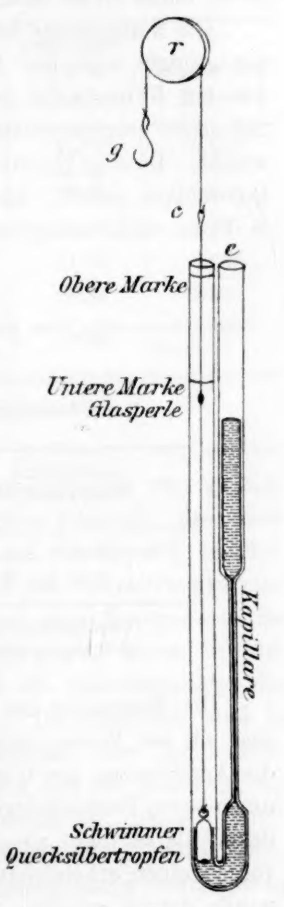


Fig. 6.

Die Ausführung einer Messung gestaltete sich folgendermassen. Bei *e* wurde gesaugt und dabei von Zeit zu Zeit der Glasfaden hinabgedrückt, bis sich die schwarze Glasperle unter der untern Marke befand. Dann wurde mit Saugen aufgehört und nun mit einer Rennuhr die Zeit festgestellt, in welcher die Perle von der untern zur obern Marke stieg. Die erhaltenen Zeiten fielen gut übereinstimmend aus, wenngleich nicht in dem Grade, wie bei der gewöhnlichen Ostwaldschen Reibungsröhre mit ihrer direkten Ablesung.

Zur Prüfung der Vorrichtung stellte ich Kontrollversuche an, indem ich Wasser und Anilin — bei beiden Versuchen dasselbe Anilin — bei 25° sowohl mit der Reibungsröhre gewöhnlicher Form, wie auch mit der Schwimmerröhre untersuchte (vgl. Tabelle 4).

Die Schwimmerröhre wurde in einem Bodensteinschen Paraffinthermostaten[1]) derart untergebracht, dass nur ihr oberer Teil mit den beiden Marken herausragte.

Ein teilweises Erstarren der in der Schwimmerröhre befindlichen Schmelze machte sich sofort nach aussen hin dadurch bemerkbar, dass die an dem Glasfaden befindliche Marke nicht mehr so hoch stieg wie vorher, weil beim Ansaugen der Schmelze ein Teil derselben in der weiten Röhre über der Kapillare erstarrt war. Diese Erscheinung trat stets plötzlich ein und bildete daher eine Kontrolle der Messung der

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 119 (1899).

Temperatur im Innern des Thermostaten. Die Schmelzen der untersuchten beiden Salze zeigen kaum Unterkühlungserscheinungen und gehen daher direkt unter ihrem Schmelzpunkt in den festen Zustand über.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der untersuchten Schmelzen erfolgte nach der Auftriebsmethode durch ein ähnliches Verfahren wie bei Brunner[1]), indem hierzu der Gewichtsverlust eines in die Schmelze eingetauchten, an einer Wage hängenden Körpers benutzt wurde. Dieser Tauchkörper war aus Glas und fast vollständig mit Quecksilber gefüllt. Aufgehängt war er mit einem Eisendraht, da sich ja Eisen nicht amalgamiert.

Tabelle 4.

Vergleichsversuche über die Durchflusszeiten in der gewöhnlichen Reibungsröhre und der Schwimmerröhre.

Durchflusszeiten in Sekunden	Wasser	Anilin
Gewöhnliche Reibungsröhre	16·51	67·63
Schwimmerröhre	18·30	72·45

Verhältnisse der Durchflusszeiten Zeit für Wasser = 1	Wasser	Anilin
Gewöhnliche Reibungsröhre	1	4·10
Schwimmerröhre	1	3·96

Die Messungen der innern Reibung (Tabelle 4) sind so berechnet, dass sie auf Wasser von 25° als Einheit bezogen sind. Rücksicht auf die Ausdehnung des Glases wurde nicht genommen, da es sich ja bloss um relative Bestimmungen und deren Vergleichung untereinander handelte. Da es nicht ausgeschlossen war, dass die Form der Schwimmerröhren einen erheblichen Einfluss auf die Reibungsbestimmungen hatte, wurde darauf gehalten, dass die Messungen alle mit derselben Röhre vorgenommen wurden.

Der Untersuchung von Gemischen beider Salze stellt sich als Schwierigkeit der Umstand entgegen, dass beide beim Schmelzpunkt bereits merklich verdampfen, wodurch die Zusammensetzung der Mischung eine Veränderung erleidet. Nicht der Fall ist dies bei der Mischung, die den tiefsten Schmelzpunkt aufweist, bei der Schmelztemperatur. Denn da hier Mischkristalle und Schmelze von gleicher Zusammensetzung miteinander im Gleichgewicht stehen, ist dies auch

[1]) Die Dichten geschmolzener Salze usw., Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 350.

Tabelle 5.

Innere Reibung von $HgBr_2$, HgJ_2 und ihrem Gemisch im Verhältnis 59 : 41 Molen.

Untersuchter Stoff	Temperatur	Spezifisches Gewicht	Durchflusszeit in Sekunden	z Wasser von 25° = 1
	240°	5·26	23·15	3·698
$HgBr_2$ Schmelzp. = 236·5°	247°	5·24	20·85	3·321
	258°	5·22	13·93	2·208
HgJ_2 Schmelzp. = 255·4°	258°	5·34	24·43	3·963
$HgBr_2$ 59 Mole	220°	5·36	31·53	5·133
HgJ_2 41 Mole	247°	5·29	20·33	3·266
Schmelzp. = 216·1°	258°	5·27	18·03	2·888 ber. 2·92

Das spezifische Gewicht ist auf Wasser von 18° bezogen. Die Durchflusszeit durch die Reibungsröhre für Wasser bei 25° war 32·93 Sekunden.

bezüglich der Zusammensetzung des Dampfes zu folgern, und es verhält sich ein derartiges Gemisch bei seinem Schmelzpunkt wie ein einheitlicher Stoff. Es wurde deshalb ein solches Gemisch, das nach Reinders[1]) eine Zuzammensetzung von 59 Mol. $HgBr_2$ auf 41 Mol. HgJ_2 besitzt, untersucht, weil wenigstens bei der Schmelztemperatur eine Entmischung im Sinne der Anreicherung eine Komponente im Rückstand ausgeschlossen ist. Dieses Gemisch wurde ferner bei der berechneten Mischungstemperatur und oberhalb des Schmelzpunktes der höchst schmelzenden Komponente untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 5 verzeichnet. Wegen der Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten lässt sich ein direkter Schluss nur aus der Messung, die mit dem Gemisch bei 258° vorgenommen worden ist, ziehen. Hiernach stimmen der gefundene (2·88) und berechnete Wert (2·92) besonders im Hinblick auf die hier stattfindende ungleichmässige Verdampfung in genügender Weise überein, so dass auch in dem vorliegenden Falle die Regel Geltung haben dürfte, dass die innere Reibung isomorpher Gemische eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist.

B. Die innere Reibung des geschmolzenen Schwefels (W. Treitschke).

Eine auffallende Erscheinung, welche beim geschmolzenen Schwefel auftritt, ist bekanntlich die Änderung der Viskosität beim Erhitzen, welche [nach den neuern Beobachtungen von Smith und Holmes[2]),

[1]) Diese Zeitschr. 32, 497 (1900). [2]) Diese Zeitschr. 52, 602 (1905).

sowie Hoffmann und Rothe[1])] darauf beruht, dass der geschmolzene Schwefel in zwei Modifikationen vorkommt.

Die nachfolgenden Messungen, welche den Zweck haben sollten, auch auf dem Wege der Viskositätsmessung die Verschiedenheit der flüssigen Formen des Schwefels nachzuweisen, sind durch die oben erwähnten Beobachtungen überholt, doch sollen sie der Vollständigkeit halber hier Erwähnung finden. Eine Anregung zu der Untersuchung gaben auch die Studien, die Gernez[2]) über die Kristallisationsgeschwindigkeit des unterkühlten geschmolzenen Schwefels angestellt hatte. Das Festwerden desselben schreitet hiernach mit verschiedener Geschwindigkeit fort, je nach der Behandlung, die der Schwefel vorher erfahren hat. Sie erweist sich nämlich nicht nur von dem Grade der Unterkühlung abhängig, sondern auch von der Temperatur, bei welcher der Schwefel geschmolzen wurde, von der Dauer der Erhitzung und Unterkühlung, sowie von der Art des entstehenden Schwefels. Für eine Erklärung dieses Verhaltens kommt die Erscheinung in Betracht, dass fremde Stoffe im allgemeinen die Kristallisationsgeschwindigkeit, und zwar kolligativ, erniedrigen[3]).

Smith und Holmes[4]) haben Bestimmungen der Molekulargrösse des amorphen Schwefels vorgenommen, wobei sie sich des geschmolzenen gewöhnlichen Schwefels als Lösungsmittel bedienten. Die von ihnen angestellten Messungen zeigen, dass dies möglich ist, dass sich also die beiden Modifikationen des Schwefels im Schmelzflusse wie zwei voneinander verschiedene Stoffe verhalten. Das Molekulargewicht des amorphen Schwefels ergibt sich entsprechend der Formel S_8.

Zum Nachweis des amorphen Schwefels in geschmolzenem oktaedrischen Schwefel wurde zunächst die innere Reibung des letztern bei 121°, somit 1° oberhalb des Schmelzpunktes der monoklinen Modifikation bestimmt. Der Schwefel war aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, und die Werte, welche bei der Temperatur von 121° erhalten wurden, waren 1. 10·97; 2. 11·11; 3. 10·98 bezogen auf Wasser von 25° = 1.

Um den Einfluss des Erhitzens zu studieren, wurde der Schwefel bei 125° geschmolzen und seine Reibung bei 121° bestimmt. Dann wurde die Reibungsröhre sechs Stunden lang auf ungefähr 200° erhitzt und die Messung wieder bei 121° vorgenommen. Die Tabelle 6 zeigt, dass sich eine Nachwirkung der Erhitzung nicht nur in den ersten

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 113—124 (1906).
[2]) Compt. rend. **97**, 1298. [3]) v. Pickardt, Diese Zeitschr. **42**, 469 (1903).
[4]) Diese Zeitschr. **42**, 469 (1903).

Minuten bemerkbar macht, wo vielleicht der Temperaturausgleich noch nicht vollkommen stattgefunden hat, sondern eine länger andauernde ist.

Tabelle 6.

Innere Reibung des oktaedrischen Schwefels bei verschiedener Behandlung, gemessen bei 121°.

Art der Behandlung	Zeit nach dem Erhitzen auf 200° in Minuten	z Wasser von 25° = 1
Direkt nach dem Schmelzen	—	11·11
Eine Stunde später	—	11·09
Nach mehrstündigem Erhitzen auf ca. 200°	0—5	12·74
	5—10	12·03
	10—15	11·84
	15—25	11·65
	30—40	11·61
	40—50	11·57
	50—60	11·60
	nach 60	11·48

Es wurde nun der Versuch angestellt, ob man zu ähnlichen Ergebnissen gelangt, wenn zu einer Schmelze von oktaedrischem Schwefel eine Schwefelart hinzugefügt wird, die entschieden amorph ist. Letztere wurde dadurch gewonnen, dass zähflüssiger Schwefel durch Eingiessen in kaltes Wasser rasch abgekühlt und nach dem Pulverisieren desselben durch Schwefelkohlenstoff der hierin lösliche Schwefel entfernt wurde.

Tabelle 7.

Innere Reibung des oktaedrischen Schwefels bei Zusatz von amorphem Schwefel, gemessen bei 121°.

Art der Behandlung des Schwefels	z Wasser von 25° = 1
Direkt nach dem Schmelzen	10·98
Nach Hinzufügen von 10% amorphem Schwefel	11·62
Nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 180°	11·90
Erstarrt und wieder geschmolzen	11·88

Wurde zu geschmolzenem oktaedrischen Schwefel etwas von diesem amorphen hinzugefügt, so dass der Gehalt des letztern 10% betrug, so erhöhte sich die innere Reibung, wie die Angaben der Tabelle 7 zeigen. Der oktaedrische Schwefel wurde direkt nach dem Schmelzen untersucht, dann der amorphe hinzugefügt und die innere Reibung wieder bestimmt. Hierauf wurde — nach $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 180° — eine weitere Bestimmung vorgenommen und nach dem Erstarren und Wiederschmelzen die Bestimmung wiederholt. Es zeigt sich in allen Fällen eine entschiedene Erhöhung der innern Reibung.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist eine Bestätigung der Beobachtungen, dass die Fähigkeit des Schwefels, in verschiedenen Formen aufzutreten, nicht auf den festen Zustand beschränkt ist, sondern auch im flüssigen Zustand besteht, und mit Hilfe der innern Reibung lässt sich die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Formen verfolgen[1]). Auch lässt sich aus obigen Versuchen schliessen, dass die Rückverwandlung der dickflüssigen Form in die leichtflüssige nicht plötzlich, sondern mit merkbarer Geschwindigkeit sich vollzieht, und dass der aus dem Schmelzfluss erstarrte kristallinische Schwefel je nach der Art der Abkühlung grössere oder kleinere Mengen amorphen Schwefels enthalten kann.

C. Die relative innere Reibung als Erkennungsmittel des in einer Schmelze bestehenden Gleichgewichts (Ebbinghaus).

Untersuchung über die Temperatur, bei welcher die als Verbindungen bestehenden Gemische von 50 Mol. *p*-Toluidin + 50 Mol. Phenol, 50 Mol. *p*-Toluidin + 50 Mol. *α*-Naphtol, 50 Mol. *α*-Naphtylamin + 50 Mol. Phenol praktisch wieder in ihre Komponenten zerfallen sind.

Schon Treitschke[2]) hat die von J. C. Philip[3]) durch Bestimmung der Schmelzpunktskurven als wirkliche Verbindungen nachgewiesenen Substanzen, die durch Mischen äquimolekularer Mengen von:

p-Toluidin + Phenol
p-Toluidin + *α*-Naphtol
α-Naphtylamin + Phenol

entstehen, untersucht.

Der Umstand, dass es sich um Verbindungen handelt, die durch Zusammentreten je einer Komponente sehr schwach basischen und je einer sehr schwach sauren Charakters entstehen, liess erwarten, dass im flüssigen Zustande ein mehr oder weniger weitgehender Zerfall eintritt.

Diese Vermutung fand Treitschke auch bestätigt, als er die Gemische dicht bei dem Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Komponente auf den Wert ihrer relativen innern Reibung untersuchte.

[1]) Während des Druckes der vorliegenden Abhandlung sind die Ergebnisse der Arbeiten von Smith und Carson, welche sich mit der Feststellung des Gleichgewichts und dessen Beeinflussung eingehend beschäftigen, Diese Zeitschr. **57**, 685, veröffentlich worden, und es konnten diese nicht mehr entsprechende Berücksichtigung finden.

[2]) Dissertation, Leipzig 1905.

[3]) Proc. Chem. Soc. **19**, 143; Referat im Chem. Centralbl. 1905, II, 7.

Er fand z. B., dass bei dem Gemisch *p*-Toluidin-Phenol bei 95° der Wert der innern Reibung sich schon erheblich dem Wert näherte, der berechnet wurde aus dem Durchschnitt der Reibungswerte, welche sich ergaben, wenn man die einzelnen Komponenten bei dieser Temperatur untersuchte. Bei den beiden andern Gemischen war die Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Reibungswert bedeutend grösser, was auf die niedrige Untersuchungstemperatur zurückgeführt wurde.

Er kam zu dem Schluss, dass: „die Gemische *p*-Toluidin-Phenol, *p*-Toluidin-*α*-Naphtol, *α*-Naphtylamin-Phenol auch im flüssigen Zustand noch als Verbindungen vorhanden, aber schon weitgehend dissociiert sind.“

Dieses Ergebnis gab die Veranlassung, zu untersuchen, bei welcher Temperatur der Zerfall der Verbindungen in ihre Komponenten praktisch ein vollständiger wird.

Diese gesuchte Temperatur wird mit der Temperatur übereinstimmen, bei welcher der Reibungswert des Gemisches mit dem aus dem Durchschnitt der Reibungswerte der einzelnen Komponenten berechneten Wert zusammenfällt, bzw. wo die Neigungen der berechneten und beobachteten Kurven gleich werden.

Zu den Bestimmungen der innern Reibung wurde die gewöhnliche Reibungsröhre verwendet; die Bestimmung der spezifischen Gewichte erfolgte in derselben Weise wie oben bei *p*-Dibrombenzol + *p*-Dichlorbenzol usw. beschrieben.

Zuerst wurden die einzelnen Komponenten von ihrem Schmelzpunkt an aufwärts in gleichen Abständen gemessen, und zwar: *p*-Toluidin und *α*-Naphtol bis 140°, *α*-Naphtylamin und Phenol bis 135°. Hierauf kamen die durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen entstandenen Verbindungen in derselben Weise zur Untersuchung, und es zeigte sich, dass für *p*-Toluidin-Phenol bei 135° der gefundene Wert 0·749 dem berechneten Wert 0·687, für *p*-Toluidin-*α*-naphtol der gefundene Wert 1·086 dem berechneten 1·029 und für *α*-Naphtylamin + Phenol der gefundene Wert 1·207 dem berechneten 1·128 ziemlich nahe kam.

Der genaue Verlauf des Zerfalls ist am besten in den Tabellen 8 und 9 und den dazu gehörigen Diagrammen Nr. 7, 8 und 9 zu verfolgen, in welchen die ganz ausgezogene Kurve die gemessenen und die gestrichelte Kurve die berechneten Werte bezeichnen.

Man sieht hier deutlich, dass bei dem Gemisch *p*-Toluidin-Phenol bei 75°, und bei dem Gemisch *α*-Naphtylamin-Phenol bei 85° die Dissociation schon ziemlich weit vorgeschritten ist, und von diesen

Punkten an etwas langsamer verläuft als im Anfang, während bei der Mischung *p*-Toluidin-*α*-naphtol infolge ihres bedeutend höher liegenden

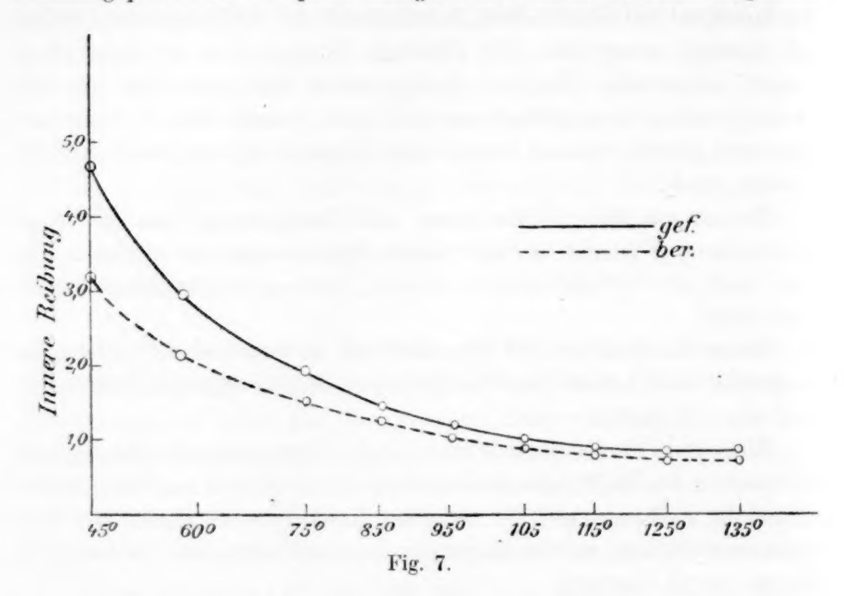


Fig. 7.

Schmelzpunktes die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten von Anfang an eine geringe ist.

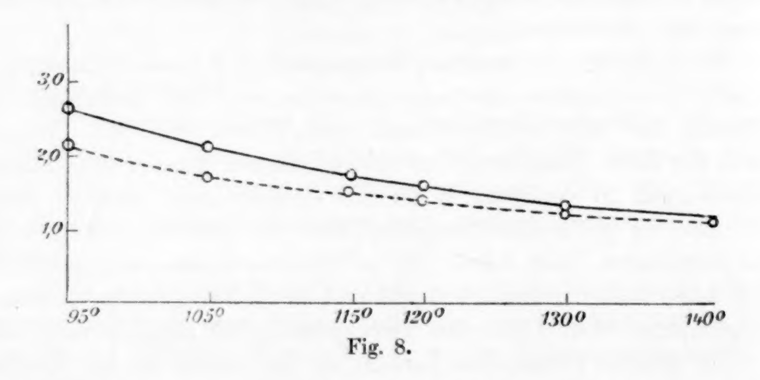


Fig. 8.

Bei den racemischen Verbindungen Traubensäuredimethylester und Diacetyltraubensäuredimethylester hatten Beck[1]) und Treitschke[2]) mit Hilfe der Konstanten der relativen innern Reibung nachweisen können,

[1]) Diese Zeitschr. **48**, 667 (1904).

[2]) Dissertation, Leipzig 1905.

dass diese Verbindungen beim Schmelzen in ein Gemisch ihrer *d*- und *l*-Komponenten zerfallen, dass der Schmelzpunkt also auch Umwandlungspunkt in bezug auf das System Racemat-Gemisch ist. Die oben

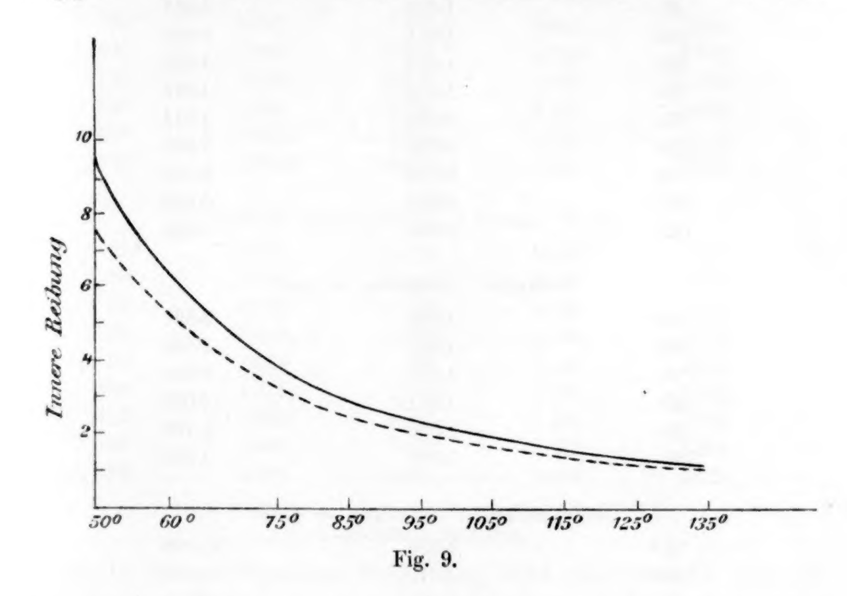


Fig. 9.

untersuchten Verbindungen unterscheiden sich von den Racematen dadurch, dass in flüssigem Zustand ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung und den Komponenten herrscht, das bei Steigerung der Temperatur zugunsten der letztern verschoben wird.

Tabelle 8.

Temperatur	Spez. Gewicht	z bez. auf H_2O von 25° = 1
	p-Toluidin. Schmelzp. = 45°.	
46°	0·971	2·076
60	0·953	1·437
75	0·943	1·242
85	0·931	1·076
95	0·928	0·917
105	0·914	0·807
115	0·905	0·675
120	$0{\cdot}900_5$	0·629
125	0·890	0·612
130	0·880	0·595
135	0·876	0·572
140	0·873	0·550

Temperatur	Spez. Gewicht	z bez. auf H_2O von 25° = 1.
Phenol. Schmelzp. = 43°.		
46°	1·058	4·322
51	1·043	3·651
60	1·031	2·825
75	1·016	1·935
85	1·008	1·579
95	0·998	1·314
105	0·983	1·023
115	0·974	0·876
125	0·962	0·849
135	0·950	0·803
α-Naphtol. Schmelzp. = 94°.		
95°	1·092	3·397
105	1·082	2·695
115	1·075	2·280
120	1·071₅	2·089
130	1·055	1·793
140	1·044	1·509
α-Naphtylamin. Schmelzp. = 49·5°.		
51°	1·098	11·396
60	1·078	8·137
75	1·071	5·115
85	1·065	3·947
95	1·059	3·144
105	1·048	2·565
115	1·033	2·153
125	1·022	1·724
135	1·012	1·453

Tabelle 9.

Temperatur	Spez. Gewicht		Innere Reibung	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
p-Toluidin 50 Mol. + Phenol 50 Mol.				
46°	1·006	1·015	4·752	3·199
60	0·989	0·992	2·810	2·131
75	0·978	0·979₅	1·979	1·588
85	0·968₅	0·969	1·625	1·327
95	0·963	0·963	1·358	1·116
105	0·948₅	0·948₅	1·123	0·915
115	0·939₅	0·939₅	1·900	0·829
125	0·926	0·926	0·858	0·730
135	0·913	0·913	0·749	0·687

Temperatur	Spez. Gewicht		Innere Reibung	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
	p-Toluidin 50 Mol. + *α*-Naphtol 50 Mol.			
95°	1·023	1·010	2·604	2·162
105	1·012	0·998	2·073	1·751
115	1·000	0·990	1·720	1·478
120	0·986	0·986	1·548	1·359
130	0·967$_5$	0·967$_5$	1·276	1·194
140	0·958$_5$	0·958$_5$	1·086	1·029
	α-Naphtylamin 50 Mol. + Phenol 50 Mol.			
51°	1·075	1·071	9·682	7·523
60	1·060	1·054	6·376	5·481
75	1·055	1·043$_5$	4·009	3·525
85	1·040	1·036$_5$	3·084	2·763
95	1·029	1·029	2·435	2·229
105	1·015$_5$	1·015$_5$	1·976	1·794
115	1·003$_5$	1·003$_5$	1·619	1·514
125	0·992	0·992	1·373	1·286
135	0·981	0·981	1·207	1·128

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Abhandlung sind die Versuche über die relative innere Reibung von isomorphen Mischungen fortgesetzt worden, und die Regel, dass die innere Reibung eine lineare Funktion der Zusammensetzung ist, fand sich im grossen und ganzen bei den untersuchten Reihen bestätigt.

2. Versuche, die mit geschmolzenem Schwefel angestellt worden sind, haben gezeigt, dass sich ein Gehalt des kristallinen Schwefels an amorphem durch eine höhere innere Reibung kundgibt. Mit Hilfe der innern Reibung lässt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Modifikationen verfolgen und messen.

3. Es ist der Versuch gemacht worden, durch Messen der innern Reibung die Dissociation einiger organischer Verbindungen zu verfolgen.

Studien über die Methoden zur Bestimmung des innern Widerstandes stromliefernder galvanischer Elemente.[1])

Von

Walter Block.

(Mit 1 Figur im Text.)

Alle Untersuchungen über galvanische Elemente, insbesondere Normalelemente, beschäftigen sich fast ausschliesslich damit, die Eigenschaften dieser Elemente in stromlosem oder doch nahezu stromlosem Zustande zu untersuchen.

Für viele Zwecke der messenden Elektrizitätslehre ist es nun von Vorteil, wenn ein Element als Stromquelle benutzt werden kann, das eine grössere Stromentnahme als die üblichen Normalelemente verträgt und doch wohldefinierte Konstanten, d. h. elektromotorische Kraft und innern Widerstand besitzt. Zum Beweis dafür, dass allmählich auch auf diesen Punkt geachtet wird, weise ich auf Arbeiten von Tinsley[2]) hin (Konstruktion eines Westonelements, das eine grössere Stromentnahme verträgt), Seargent[3]) (Theoretische Untersuchung der Methoden zur Bestimmung der Konstanten stromliefernder Elemente) und Jaeger[4]) (Polarisation von Westonelementen).

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Methoden zur Bestimmung des innern Widerstandes[5]) stromliefernder Elemente auf ihre praktische Verwendbarkeit zu prüfen. Das Hauptgewicht soll stets darauf gelegt werden, dass alle zu besprechenden Methoden die Konstanten bei beliebiger Stromentnahme gleichmässig genau zu bestimmen gestatten.

[1]) Auszug aus dem ersten Teil der Königsberger Inauguraldissertation.

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **12**, 59 (1892).

[3]) Inaug.-Dissert. Marburg 1903.

[4]) Ann. d. Phys. **14**, 726 (1904).

[5]) Kürzlich erschien eine Arbeit von Jaeger (Zeitschr. f. Instrumentenk. **26**, 69. 1906), die mit einem verwandten Ziele eine praktische Untersuchung der Methoden zur Widerstandsbestimmung metallischer Leiter auf ihre Genauigkeit hin zum Gegenstande hat.

Ich habe das Daniellelement als Versuchselement gewählt, weil es, abgesehen von seiner langjährigen Verwendung als Normalelement, der älteste Typus aller „konstanten" Elemente mit flüssigem Depolarisator ist; und ein solcher kann für unsere Zwecke nur in Betracht kommen.

Die benutzte Form des Elements ist die ursprüngliche Zylinderform: ein zylindrisches Kupferblech mit elektrolytischer Oberfläche in konzentrierter Kupfersulfatlösung, darin eine Tonzelle mit einem amalgamierten Zinkkreuz in konzentrierter Zinksulfatlösung.

A. Methoden zur Bestimmung des innern Widerstands stromliefernder Elemente.

Eine Übersicht[1]) und theoretische Besprechung der Hauptmethoden zur Widerstandsbestimmung und Spannungsmessung von Elementen findet man bei C. Seargent, Inauguraldissertation. Marburg 1903.

Für unsere Zwecke kommen nur solche Methoden in Frage, die gestatten, den Widerstand eines einzelnen Elements zu bestimmen. Desgleichen sollen nur die Methoden berücksichtigt werden, die den Widerstand des Elements zu messen gestatten, wenn ein bekannter Strom das Element durchsetzt; die Methode soll unabhängig von der Stärke dieses Stromes sein.

Weiterhin sollen die Methoden fortfallen, die eine Widerstandsbestimmung durch Beobachtung bei zwei verschiedenen Stromstärken zulassen. Solche Methoden können nur dann Anwendung finden, wenn man sich vergewissert hat, dass der Widerstand des Elements vom durchgehenden Strom unabhängig ist. Von diesen Sätzen ausgehend, bleiben uns dann folgende Methoden übrig, auf die näher eingegangen werden soll.

I. Methoden, die nur mit dem eigenen Strom des Elements arbeiten: Methode von Mance-Lodge.

---

[1]) Es sollen hier noch kurz die Hauptmethoden mit ihren Originalveröffentlichungen zusammengestellt werden: Ohm, Schweiggers Journ. **58**, 416 (1830). — Wheatstone, Philosoph. Trans. **2**, 318 (1843); Pogg. Ann. **62**, 241 (1844). — Paalzow, Pogg. Ann. **135**, 326 (1868). — Beetz, Ber. d. Münch. Akad. Jan. 1871; Pogg. Ann. **142**, 573 (1871). — Mance, Proc. Roy. Soc. London. Jan. 1871. — W. Siemens, Pogg. Ann. Jubelband **445** (1874); Anleitung znm Gebrauch des Universalgalvanometers. — Fuchs, Pogg. Ann. **156**, 156 (1875). — Mouton, Journ. de Phys. **5**, 114 (1876). — Lodge, Philos. Magaz. [5] **3**, I. 515 (1877). Less, Wied. Ann. **15**, 80 (1882). — Nernst und Haagn, Z. f. Elektroch. **2**, 493 (1896). — Dolezalek und Gahl, Z. f. Elektroch. **7**, 429 (1901).

II. Methoden, die fremden Strom (Wechselstrom) zu Hilfe nehmen: Methoden von Less und Nernst und Haagn.

I. Methode von Mance-Lodge.

Das Prinzip der Methode ist wohl bekannt genug, und eine Beschreibung überflüssig. Es ist auch wohl klar, wie man Widerstandsbestimmungen bei verschiedenen Stromstärken machen kann.

Diese Methode hat vor allem den Übelstand, dass sie ziemlich umfangreiche Hilfsmittel erfordert, um einigermassen genaue Werte zu liefern. Wichtiger ist aber, dass sie einen prinzipiellen Fehler enthält: Der scheinbare Widerstand wird merklich beeinflusst durch die momentanen Stromänderungen, welche bei dieser Methode erforderlich sind. Das ausführliche Zahlenmaterial findet sich in der Dissertation. Ein Vergleich mit einer zuverlässigen Wechselstrommethode ist Seite 447 angeführt.

II. Widerstandsbestimmungen nach Kohlrausch und Less.

Wir kommen jetzt zu den ungleich wichtigern Methoden der Widerstandsbestimmung mittels Wechselstrom.

Am einfachsten gestaltet sich eine solche Widerstandsbestimmung, wenn man das Element als elektrolytische Zersetzungszelle betrachtet und seinen Widerstand nach den gebräuchlichen Methoden[1]) bestimmt. Wenn hierbei durch das Telephon oder das Elektrodynamometer ein Strom hindurchgeht, so hat dieser keinen bemerkenswerten Einfluss. Das Telephon reagiert auf ihn überhaupt nicht, und das Dynamometer gibt einen konstanten Ausschlag, den man als Ruhelage ansehen kann. Die Schwierigkeit, die dadurch entsteht, dass bei verschiedenen Einstellungen des Gleitkontaktes auf dem Messdraht der Strom durch die Sekundärrolle eine verschiedene Stärke hat, lässt sich bei der praktischen Ausführung einer Widerstandsbestimmung leicht in Rechnung ziehen.

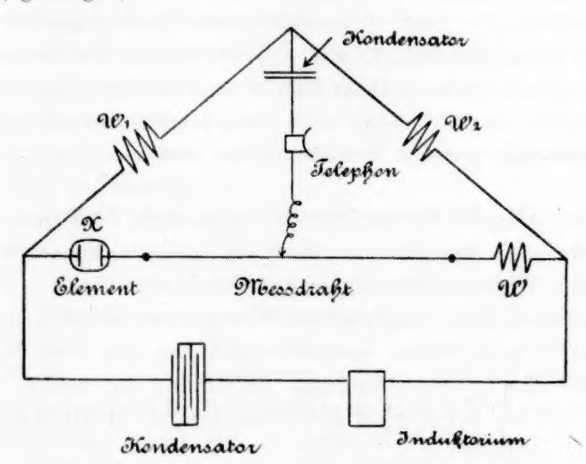
Durch zweckmässige Anordnung der Widerstände lässt sich jede beliebige durch das Element hindurchgehende Stromstärke herstellen. Schwierig wird diese Anordnung nur, wenn die Stromstärke, die das Element liefert, klein sein soll.

Die Grundgedanken des obigen sind von Less ausgesprochen. Im folgenden will ich eine Methode mitteilen, die im Anschluss an die

---

[1]) Vgl. z. B. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

Methode von Less eine Anordnung angibt, um Widerstände von stromliefernden Elementen mit einer wohl stets ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen. Denn es ist ohne weiteres klar, dass diese einfache Anordnung bei grossen Widerständen versagt. Ich ordne die Schaltung so an, dass ich den Messdraht an der einen Seite um das zu untersuchende Element verlängere, an der andern Seite um den Vergleichswiderstand. Vor das Telephon und vor die Sekundärrolle des Induktoriums lege ich einen Kondensator, um für die Stromstärke, die das Element liefert, einen festen, wohl definierten Wert zu haben (vgl. Figur).



Die Schaltung ist also so angeordnet, als ob man die Widerstände w_1 und w_2, die man der Einfachheit halber als gleich annehmen wird, in der Wheatstoneschen Brückenkombination miteinander vergleichen will. Als Messdraht dient dann das Element, der eigentliche Messdraht und w, der Vergleichswiderstand des Elements. Der Zweck der Kondensatoren ist wohl ohne weiteres klar Welchen Einfluss diese auf die Werte des Widerstands haben, wird später besprochen werden.

Der äussere Widerstand des Elements ist $w_1 + w_2 + w + l$. Der Widerstand des Messdrahtes muss auf ebenso viel Stellen genau bekannt sein, wie der Widerstand des Elements gesucht wird.

w_1 und w_2 sind zwei bekannte Widerstände. Sie dienen dazu, die Stromstärke des Elements auf einen festen Wert einzustellen. Durch eine einzige Einstellung des Schleifkontaktes erhält man dann x:

$$x = -a + (w + l - a)\frac{w_1}{w_2}.$$

Das Verhältnis w_1 / w_2 kann man in der gleichen Schaltung bestimmen, wenn man x durch einen bekannten Widerstand ersetzt. w_1 und w_2 einzeln brauchen nur so weit bekannt zu sein, wie man es jedesmal angeben will, um die Stromstärke, die durch das Element hindurchgeht, zu definieren.

Zahlenbeispiele für die erreichte Genauigkeit findet man in meiner Dissertation. Es ist, wie dort mitgeteilt ist, möglich, in dieser einfachen Schaltung Widerstände von Elementen mit leichter Mühe bis auf 0·5 pro Mille zu bestimmen.

Benutzt man als Nullinstrument an Stelle des Telephons ein Elektrodynamometer, so zeigt sich sofort, dass beide Apparate ganz verschiedene Werte liefern, je nach der Grösse der Kondensatoren. Die Abweichungen betrugen z. B. in meiner Anordnung gelegentlich 0·19 Ω. Als wichtigstes Resultat ergab sich, dass die Telephoneinstellungen absolut unabhängig von den Kondensatoren waren.

III. Widerstandsbestimmung nach Nernst.

An die oben beschriebene Methode schliesst sich nun direkt die Methode der Widerstandsbestimmung nach Nernst an.

Bekanntlich kann man in der Wheatstoneschen Brückenkombination zwei Kondensatoren ebenso vergleichen wie zwei Widerstände. Ersetzt man also in der vorherigen Anordnung die beiden Hilfswiderstände w_1 und w_2 durch zwei Kondensatoren, so erhält man direkt die Nernstsche Anordnung.

Die ursprüngliche Nernstsche Methode ist dieses allerdings nicht, sondern die kleine Modifikation, die von Dolezalek und Gahl stammt, und die die Methode zur Messung viel bequemer macht.

Die Berechnung der Werte ist wohl selbstverständlich.

In dieser Anordnung wird der Widerstand des stromlosen Elements bestimmt. Um den Stromwiderstand in stromlieferndem Zustand zu finden, schaltet man zum Element einen bekannten Widerstand parallel; diesen hat man natürlich bei der Berechnung in einfacher Weise zu berücksichtigen.

Die Genauigkeit der Methode ist naürlich ebenso gross wie bei der vorigen, nur dass sie wohl noch weniger von der Stromstärke, die das Element liefert, abhängig ist. Sehr wichtig ist noch folgendes: der Kondensator darf vor dem Induktorium auch bei Beobachtung mit Telephon unter keinen Umständen durch einen grossen Widerstand ersetzt werden. Bei den von mir an Stelle dieses Kondensators eingeschalteten Widerständen betrugen die schein-

baren Widerstandsänderungen des Elements im Maximum 0·2 Ω. Die Grösse der Widerstände war $1.10^4 - 1.10^5$ Ω.

Auch bei der Methode von Nernst-Haagn, resp. Dolezalek-Gahl gibt nur ein Telephon unabhängig von der Kapazität der Kondensatoren übereinstimmende Werte für den Widerstand, während ein Dynamometer je nach den Kondensatoren ganz verschiedene Einstellungen zeigt.

Vergleichung der Widerstandsbestimmung nach den besprochenen Methoden.

Es soll hier nur die Frage behandelt werden, ob die drei Methoden übereinstimmende Widerstandswerte liefern.

Es wurden zunächst die beiden Wechselstrommethoden miteinander verglichen. Es ergab sich, wie auch nicht anders zu erwarten war, eine völlige Übereinstimmung.

Ein Beispiel soll hier nur ganz kurz zeigen, dass die Übereinstimmung eine vollständige ist:

Es wurde der Widerstand eines Daniellelements bei ca. 80 Ω äusserm Widerstand bestimmt. Nach Anbringung der erforderlichen Korrektionen ergab sich als Widerstand:

I	nach der modif. Lessschen Methode	1·501 Ω ± 0·0015
II	„ „ „ Nernstschen „	1·467 Ω ± 0·002
III	„ „ „ Lessschen „	1·437 Ω ± 0·0015

die Beobachtungen sind in Zwischenräumen von 5 Min. gemacht. Nimmt man das Mittel aus I und III, so ergibt sich 1·469 Ω, ein Wert, der also innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert 1·467 Ω übereinstimmt.

Es wurde auch der Versuch gemacht, die Lodgesche Methode mit der modifizierten Lessschen zu vergleichen. Aber die Unregelmässigkeiten im Widerstand der Elemente, bei Versuchen, die Einstellungen möglichst genau zu machen, machten sich so stark bemerkbar, besonders da die Einstellungen nach der Lodgeschen Methode in kurzen Zwischenräumen wiederholt werden mussten, dass wirklich zuverlässige Werte nicht zu erhalten waren. Es ergab sich aber unzweifelhaft das zum mindesten überraschende Resultat, dass die Lodgesche Methode als Widerstand einen viel grössern Wert ergibt als die Wechselstrommethode.

Widerstand eines Daniellelements bei 100 Ω äusserm Widerstand:

Zeit in Min.	I. Modif. Lesssche Methode.	II. Modif. Lodgesche Methode.
0	1·78 Ω	
5		3·64 Ω
10	1·82	
15		3·62
20	1·84	

Diese Zahlen sollen weiter nichts als eine Anschauung von der Grössenordnung geben, um die die Widerstände abweichen.

Zusammenfassung.

1. Die Methode von Mance-Lodge darf nur mit grosser Vorsicht angewendet werden. An Genauigkeit und Zuverlässigkeit steht sie weit hinter den Wechselstrommethoden zurück.

2. Für Wechselstrommessungen habe ich die Methode von Less so modifiziert, dass sie den weitgehendsten Ansprüchen an Genauigkeit und Einfachheit genügt. Die Nernstsche Methode ist ihr an Genauigkeit gleichwertig. Beide Methoden liefern übereinstimmende Resultate, wenn man ein Hörtelephon als Nullinstrument anwendet. Ein Elektrodynamometer darf nicht ohne weiteres ein Hörtelephon ersetzen.

Über die Verdünnungswärme konzentrierter Lösungen.

Von

G. Rümelin.

(Auszug aus der Göttinger Inauguraldissertation.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Einleitung.

In der Thermodynamik der Lösungen hat die differentiale Verdünnungswärme, der Grenzwert, dem die auf die Masseneinheit oder auf 1 g-Mol. des Lösungsmittels umgerechnete Wärmetönung sich nähert, wenn von demselben nur so geringe Mengen zugefügt werden, dass nur unendlich kleine Konzentrationsänderungen eintreten, eine grössere Bedeutung, als ihr über ein grösseres Konzentrationsgebiet sich erstreckendes Integral, das für gewöhnlich als Verdünnungswärme bezeichnet und gemessen wird; es erscheint daher gerechtfertigt, für eine Anzahl von Lösungen die erstgenannte Grösse direkt zu bestimmen.

Die Methode, die differentiale Verdünnungswärme zu messen, besteht einfach darin, dass man zu einer grossen Menge der Lösung eine sehr kleine Quantität des Lösungsmittels bringt und die dabei entstehende Wärmetönung misst; die auf 1 g-Mol. zugesetzter Substanz umgerechnete Wärmetönung ist mit der differentialen Verdünnungswäre praktisch identisch.

Die zu messenden sehr kleinen Wärmetönungen setzen die Anwendung einer äusserst empfindlichen Kalorimeteranordnung voraus; ich benutzte die auf Veranlassung von Herrn Prof. Nernst durch H. v. Steinwehr[1]) ausgearbeitete Methode des Doppelkalorimeters. Da an dem Apparat einige zweckmässig erscheinende Abänderungen angebracht wurden, dürfte eine kurze Beschreibung meiner Anordnung einiges Interesse beanspruchen.

[1]) Dissert. Göttingen 1900. Diese Zeitschr. **38**, 185 (1901).

Apparat.

Untenstehende Figur zeigt schematisch meine Anordnung.

Die zur Aufnahme der Flüssigkeiten bestimmten Gefässe waren von halbzylindrischer Form aus Glas hergestellt; sie hatten beide einen Inhalt von ca. 700 ccm. Mit einander zugekehrten ebenen Flächen

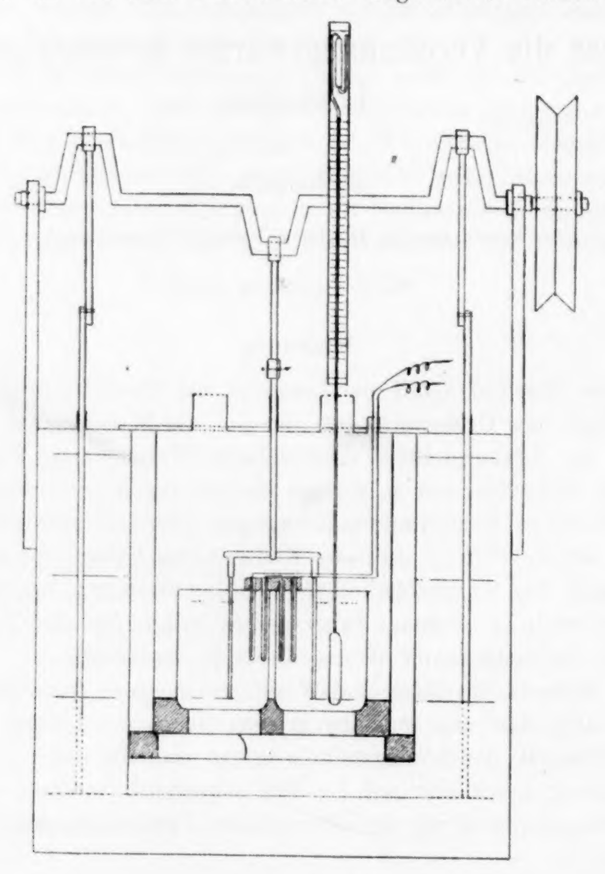


Fig. 1.

standen diese Gefässe auf Korkspitzen in einem Mantel von vernickeltem Kupferblech, dieser in einem Wassermantel von ca. 30 l Inhalt. Die beiden Glasgefässe waren voneinander durch Glasplatten mit schmalem Luftzwischenraum getrennt. Die Rührung geschah in beiden Gefässen durch auf- und abwärtsbewegte *Pt*-Bleche. Der Inhalt des Wassermantels wurde ebenfalls durch Vertikalrührer in steter Bewegung erhalten; beide Rührvorrichtungen wurden von einer Achse aus, deren

Umdrehungszahl auf 30 pro Minute gehalten wurde, durch einen Heissluftmotor in Betrieb gesetzt. Nach oben ist das Kalorimeter durch einen schweren Metalldeckel, der mit verschiedenen Öffnungen zur Einführung von Thermometern, Pipetten usw., sowie einer Vorrichtung zur senkrechten Führung des Rührers versehen ist, verschlossen.

Die Thermosäule besteht aus 60 Konstantan-Eisenelementen, sie wird reiterförmig so über dem Kalorimeter angebracht, dass die geraden Lötstellen in das eine, die ungeraden in das andere Gefäss eintauchen. Abgesehen von der grössern Zahl der Lötstellen, unterscheidet sich mein elektrisches Thermometer dadurch von dem von v. Steinwehr[1]) und Hausrath[2]) benutzten Instrumenten, dass die in *Hg* eintauchenden Lötstellen hart gelötet sind, um dauernd absolut sichern Kontakt zu haben. Der innere Widerstand der aus 1 mm starken Drähten zusammengesetzten Säule beträgt ca. 6·8 Ohm. Die Lötstellen tauchen etwa 4 cm tief in die Flüssigkeit ein.

Die Thermosäule ist mit einem Vorschaltwiderstand und einem Edelmannschen Drehspulengalvanometer von sehr geringem innern Widerstand in einen Stromkreis geschlossen. Die Verbindungen dieses Stromkreises sind zur Vermeidung störender variabler Thermokräfte mittels unter Petroleum befindlicher *Hg*-Kontakte hergestellt. Bei den Messungen wurde der Thermometerstrom nicht kommutiert, weil zur Beobachtung des Temperaturganges Ablesungen in kurzen regelmässigen Zeitintervallen nötig waren. Bei der starken Dämpfung des Instruments (die Einstellung erforderte 17 Sek.) wäre dasselbe bei 30 Sek. Intervall überhaupt nicht zur Ruhe gekommen. Das Unterlassen des Kommutierens hatte bei den angewendeten Vorsichtsmassregeln keinen schädlichen Einfluss, da die Nullpunktsunsicherheit unter 0·5 Sk.-T. blieb.

Die Temperaturempfindlichkeit der Anordnung ergab sich bei den Eichungen zu $5{\cdot}385 \,.\, 10^{-5}$ Grad für den nicht kommutierten Skalenteil, dessen zehnten Teil das Ablesefernrohr noch zu schätzen ermöglichte. Der Gang des Thermometers war bei den definitiven Messungen nie grösser als $3 \,.\, 10^{-4}$ und betrug gewöhnlich $1 \,.\, 10^{-4}$ Grad pro Minute. In diesem Fall ist die Gangkorrektion bei einer Temperaturerhöhung von $^1/_{1000}{}^0$, die etwa 0·7 g-Kal. entspricht, etwa 10% des Ausschlags.

Einbringung der Reaktionsflüssigkeiten.

Das bei den Versuchen zuzusetzende Verdünnungswasser befindet sich in Pipetten der von v. Steinwehr angegebenen Form und ist ge-

[1]) Loc. cit.

[2]) Dissert. Göttingen 1901. Drud. Ann. **9**, 522 (1902).

nügend lange Zeit vor dem Versuch in das Kalorimeter versenkt, damit der Effekt, den die Verschiedenheit der Temperatur der beiden Flüssigkeiten hervorrufen würde, vermieden wird. Mittels einer von v. Steinwehr angegebenen Vorrichtung wird der Pipetteninhalt durch Luftdruck in das Kalorimeter entleert, ohne dass Luftblasen durch die Kalorimeterflüssigkeit hindurch getrieben werden.

Eichung des Apparats.

a. Glühlampe. Bei der Ausführung der Messungen waren Wärmetönungen, bekannter und unbekannter Grösse, in demselben Kalorimeter hervorgebracht, zu vergleichen, indem die von ihnen erzeugten Galvanometerausschläge in Proportion gesetzt wurden. Als nächstliegendes Mittel, kleine Wärmemengen von bekanntem Betrage in dem Kalorimeter zu erzeugen, bot sich die Verwendung einer kleinen Glühlampe. Die im Prinzip sehr einfache Messung des Wattverbrauchs der Lampe war dadurch erschwert, dass die Zeitdauer des Stromschlusses im Interesse des kalorimetrischen Versuchs tunlichst kurz zu wählen war; während der Zeit derselben (ca. 50 Sek.) mussten Spannung und Stromstärke gemessen, bzw. ihre Konstanz geprüft werden. Die Spannung an den Enden der Glühlampe und eines ihr vorgeschalteten Widerstandes aus konstantem Draht wurde durch Kompensation an zwei gleichen Rheostaten von je ca. 11.10^3 Ohm gemessen. Ein aus 18 *Hg*-Kontakten bestehender Umschalter erlaubte unter Benutzung eines Akkumulators als Hilfsstromquelle und eines Nullinstruments (Dosengalvanometer von Kayser und Schmidt) die beiden Messungen sehr rasch nacheinander auszuführen. Die zu kompensierende EMK wurde hierbei an den Elementen kommutiert; die EMK der Hilfssäule ward durch Kompensation eines Weston-Normalelementes, das auf seine Richtigkeit geprüft war, hergestellt. Ein Regulierwiderstand, aus einem ausgespannten 1·0 mm starken Konstantandraht bestehend, längs dessen ein *Hg*-Kontakt verschoben werden konnte, diente dazu, die im ersten Augenblick nach dem Einschalten der Glühlampe vorhandene Inkonstanz der Stromstärke auszugleichen, die bis zu 1 °/₀ des Gesamtbetrages derselben betrug.

Die Zeit des Stromschlusses wurde mit Hilfe eines Uhrwerks, das mit einer Vorrichtung zum periodischen Schliessen und Öffnen eines Stromkreises versehen war, konstant gehalten; sie war bei den meisten Versuchen 50 Sek. Die Schliessung des Glühlampenstromkreises wurde nicht direkt von dem Uhrwerk aus bewerkstelligt, es erwies sich vielmehr als vorteilhaft, ein Relais zwischenzuschalten. Zur Sicherung des

Nullinstruments in der Kompensationsschaltung wurde dieses gleichzeitig mit der Glühlampe durch das Relais ein- und ausgeschaltet.

b. Kalorifere. Die Glühlampe als Eichnormale der Messung lässt sich vorteilhaft ersetzen durch eine Kalorifere für kleine Wärmemengen, die in der Figur S. 450 skizziert sind.

Die Kalorifere gleicht einem Beckmannschen Thermometer, nur fehlt das weite, das *Hg*-Gefäss mit der Skala verbindende Glasrohr, dieses würde, wie anfängliche Versuche mit einem gebräuchlichen Beckmannschen Thermometer zeigten, durch die unkontrollierbaren anhaftenden Wärmemengen grobe Fehler verursachen.

Der über der Skala befindliche Teil der Kapillare ist kalibriert, die Skala zeigt willkürliche Grade an. Um Störungen durch kapillare Einflüsse zu vermeiden, hielt ich es für ratsam, die Öffnung nicht zu eng zu wählen. In einem auf dem Deckel des Kalorimeters befestigten Stativ wurde die Kalorifere genau senkrecht über einem kreisrunden Durchschnitt der Rührerplatte befestigt, mit der Hand um einige Grade (ca. 5—6°) erwärmt und zunächst einige Minuten sich selbst überlassen. Vorher und während dieser Zeit wurde der Stand des Galvanometers in Intervallen von 30 Sek. abgelesen. Nachdem der Gang desselben als konstant erkannt worden und anzunehmen war, dass etwaige Temperaturdifferenzen im Innern der Kalorifere sich ausgeglichen hatten, wurde der Stand des sich langsam senkenden Fadens abgelesen und die Kalorifere alsbald in das unter ihr befindliche Kalorimeter versenkt. Der Umstand, dass die Rührer sich sehr nahe an der Kalorifere vorbeibewegten, bewirkte eine so rasche Verteilung der abgegebenen Wärmemengen in dem Kalorimeter, dass zwei Minuten nach dem Eintauchen die Endtemperatur am Galvanometer und der Ausschlag der Kalorifere, d. h. die Zahl von Sk.-Teilen, um die der Faden sich gesenkt hatte, abgelesen werden konnte. Zur Ermittlung der Gangkorrektion der Nachperiode wurde das Galvanometer noch eine Zeitlang alle 30 Sek. abgelesen, bis der Gang konstant geworden war; während dieser Zeit blieb die Kalorifere versenkt.

Die Gangkorrektion der Galvanometerausschläge geschah in der Weise, dass durch Interpolation der Zeitpunkt festgestellt wurde, an dem die Hälfte der Temperaturerhöhung eingetreten war. Die korrigierte Anfangs- und Endtemperatur ergab sich durch Extrapolation des Temperaturgangs der Vor- und Nachperiode auf diesen Zeitpunkt. Bei den in der Regel in noch kleinerer Zeit verlaufenden Versuchen mit der Pipette konnte das Mittel des Temperaturgangs vor und nach dem Versuch zur Korrektion benutzt werden.

Der Eichfaktor der Kalorifere, d. i. die Wärmemenge, die sie bei der Abkühlung um 1° ihrer Skala abgab, wurde durch Vergleich mit Glühlampeneffekten ermittelt.

In nachstehenden Zahlen ist eine solche Eichung der Kalorifere wiedergegeben:

Glühlampeneffekt = 9·35 kal.

Gefäss	Galvanometerausschlag	1 mm Ausschlag =
I	243·5	0·0384 kal.
II	246·0	0·0380 „
I	246·5	0·03795 „
II	244·0	0·0383 „
		Mittel 0·03816 Kal.

Dividiert man das Mittel 0·03816 durch die mittlere Kapazität der beiden Kalorimeter (709 g), so erhält man die oben angegebene Temperaturempfindlichkeit der Anordnung, eine Zahl, die indes in die Berechnung der Versuche nicht eingeht.

Die Kalorifere ergab:

Gefäss	Kalorifere	Galvanometer	Faktor
I	1·150	232·8	7·72
II	0·985	197·3	7·64
I	1·035	210·3	7·75
II	1·105	221·0	7·63
			Mittel 7·685

Explosionen.

Um zu zeigen, dass die Anordnung des Doppelkalorimeters für die verschiedenartigsten kalorimetrischen Messungen verwendbar ist, sei im folgenden über eine Messung der bei der Explosion des Knallgases auftretenden Wärmetönung berichtet. Die Anwendung des Doppelkalorimeters bringt den in vielen Fällen nicht zu unterschätzenden Vorteil mit sich, dass infolge der grossen Empfindlichkeit der Anordnung mit sehr kleinen Substanzmengen gearbeitet werden kann.

Das mittels Elektrolyse von *KOH* zwischen *Ni*-Elektroden bereitete, getrocknete Gas wurde in eine Explosionspipette geleitet, diese in das Kalorimeter versenkt und durch einen elektrischen Funken das Gas zur Explosion gebracht. Die durch den Funken allein erregte Wärmemenge — etwa $^1/_4$ % der gesamten Wärmetönung — wurde in einer besondern Versuchsreihe festgestellt.

Die Form der Explosionspipette, die sich nach längerm Probieren als für den vorliegenden Zweck geeignet erwies, ist aus nebenstehender Figur zu erkennen.

Ein kurzes zylindrisches Glasgefäss ist an beiden Enden durch Hahnschliffe verschliessbar; die an den Schliffstücken angesetzten Kapillaren dienen zur Füllung des Apparates und zu einer Befestigung im Kalorimeter. Auf das kurze untere Rohrstück wird vor dem Einbringen der Pipette in das mit Wasser gefüllte Kalorimeter ein Gummipolster aufgesetzt, der ganze Apparat leicht von oben gegen den Boden des Kalorimetergefässes angedrückt. Auf diese Weise wird jede Erschütterung der Anordnung während der Explosion vermieden. Zur Zündung dienen zwei *Pt*-Drähte, von denen nur einer isoliert zugeführt ist. Die Funkenlänge ist möglichst klein, jedoch so bemessen, dass die Explosion bei einem Stromstoss sicher erfolgt.

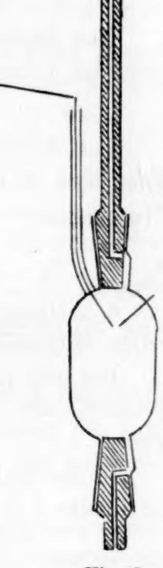


Fig. 2.

Durch Vorversuche war festgestellt worden, dass eine katalytische Wirkung der *Pt*-Spitzen auf das in der Pipette befindliche Knallgas nicht in merkbarer Weise stattfand.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der Messung.

Tabelle 1.

	$v_{0\cdot760}$	Mole	$q_{korr.}$	$\frac{q_{korr.}}{Mol}$	T
1.	6·783	2·017 . 10^{-4}	13·50	66940	18·10
2.	6·783	2·017 „	13·42	66550	18·26
3.	6·778	2·016 „	13·55	67220	18·41
4.	6·768	2·012 „	13·49	67030	18·39
5.	6·774	2·014 „	13·39	66460	18·13
6.	6·774	2·014 „	13·58	67410	18·15
			Mittel	66940	

Volumen der Explosionspipette 7·4158 bei 18·2°,
$v_{0\cdot760}$ = auf 0° 760 mm reduziertes Volumen der Füllung,
Mole = Anzahl der nach der Explosion vorhandenen g-Mol. H_2O,
$q_{korr.}$ = bezüglich der Funkenwärme korrigierte Wärmetönung,
T = Temperatur der Kalorimeter während des Versuchs.

An dem Resultat 66940 ist noch eine Korrektion anzubringen, weil nicht alles Wasser in der Explosionspipette sich kondensiert hat. Die totale Verdampfungswärme des Wassers bei 18·2° berechnet sich zu 11080 g-kal. pro Mol. Da bei 18·2° die Tension des Wasserdampfs

15·58 mm Hg ist, so sind $\frac{3}{2} \cdot \frac{15{\cdot}58}{760} = 0{\cdot}0308$ in dem ursprünglich von 1 Mol $H_2 + {}^1/_2$ Mol O_2 eingenommenen Volumen in Dampfform vorhanden. Die Korrektion wegen der Verdampfungswärme ist somit $11080 . 0{\cdot}0308 = 342$ Kal., so dass sich als das Resultat der Messung $H_2 + {}^1/_2 O_2 - H_2O$ fl. $= 67280$ kal. ergibt.

Aus dieser Zahl berechnet sich die Verbrennungswärme des Knallgases bei konstantem Druck zu

$$67280 + \tfrac{3}{2} . 1{\cdot}99 . 291 = 68150 \text{ kal.}$$

Das Resultat Thomsens, der für die Verbrennungswärme des Knallgases 68400 kal. angibt, steht mit dem obigen in befriedigender Übereinstimmung.

Die Messungen.

a. Allgemeines. Zur Erläuterung der in den nachstehenden Tabellen mitgeteilten Zahlen mögen folgende Angaben dienen.

Die vor jedem Versuch angegebene römische Ziffer gibt an, in welchem der beiden Kalorimeter das Verdünnungswasser zugesetzt wurde.

In die Spalte q ist die direkt gemessene Wärmetönung eingetragen, die in der folgenden auf 1 Mol H_2O umgerechnet ist; letztere ist mit der Grösse $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ praktisch identisch.

T ist die unmittelbar, vor dem Versuch abgelesene Temperatur der Kalorimeter.

Die nächsten beiden Spalten enthalten die Angaben über die bei Beginn eines Versuchs vorhandene Konzentration der Lösung, und zwar bedeutet p Gew.-Teile Salz : Gew.-Teilen Lösung,

x Moleküle Wasser pro Molekül Salz.

Die letzte Spalte unter s enthält die aus der Eichung mittels der Kalorifere berechnete spezifische Wärme der Kalorimeterflüssigkeit.

Die zur Berechnung der x benutzten Molekulargewichte der gelösten Stoffe sind bei jeder Substanz angegeben.

Für jede Füllung der Kalorimeter wurde der Prozentgehalt in der unten näher angegebenen Weise bestimmt; die durch die Versuche eingetretenen geringen Konzentrationsänderungen sind extrapoliert.

b. $H_2SO_4 = 98{\cdot}08$. Mischt man 1 g-Mol. H_2SO_4 mit x g-Mol. H_2O, so ist nach Thomsen[1]) die auftretende Wärmemenge:

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, S. 34.

$$Q_{(x)} = \frac{17\,860\,x}{x + 1{\cdot}798} \text{ kal.}$$

Differentiiert man diesen Ausdruck nach x, so erhält man für die differentiale Verdünnungswärme:

$$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x} = \frac{32\,150}{(x + 1{\cdot}798)^2} \text{ kal.}$$

Thomsen[1]) hat schon darauf aufmerksam gemacht, dass seine Formel für $Q_{(x)}$ ungenaue Resultate liefert, wenn $x > 20$ ist; eine Messung von Steinwehrs[2]) ergab das Resultat, dass die Formel für $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ bei einer Säure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 26\,H_2O$ völlig unrichtige, um 100% zu grosse Werte liefert.

Es erschien daher bei der theoretischen Bedeutung, die der Grösse $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ gerade bei der Schwefelsäure zukommt, angezeigt, die Messung der differentialen Verdünnungswärme über ein möglichst weites Konzentrationsgebiet auszudehnen.

Die Bestimmung der Säurekonzentration geschah durch Ermittlung des spezifischen Gewichts unmittelbar nach der Beendigung der kalorimetrischen Messungen. Der Prozentgehalt wurde nach den Landolt-Bernsteinschen Tabellen interpoliert.

Die konzentrierteste Säure konnte in dem Doppelkalorimeter nicht untersucht werden, da die Effekte, die der Zusatz von 1 g H_2O hervorrief, zu gross waren. Die Messung wurde deshalb in einem einfachen Kalorimeter vorgenommen; die Wärmekapazität wurde in diesem Kalorimeter mit Hilfe einer gewöhnlichen Kalorifere von 500 g Hg-Inhalt bestimmt.

Die Versuche sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 2.

	q	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	T	p	x	s
	+ 573·0	+ 2312	11·45	74·00	1·913	0·371
	+ 578·0	+ 2334	—	73·78	1·934	
	+ 570·0	+ 2300	13·10	73·58	1·955	
I	+ 71·09	+ 1281	15·20	61·92	3·388	0·510
II	+ 69·33	+ 1247	—	—	—	
I	+ 70·68	+ 1273	15·65	61·85	3·357	
II	+ 71·29	+ 1284	—	—	—	
I	+ 70·36	+ 1267	15·80	61·79	3·366	
II	+ 70·13	+ 1263	—	—	—	

[1]) Loc. cit. S. 56. [2]) Loc. cit. S. 26.

	q	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	T	p	x	s
I	+ 11·72	+ 219·0	16·00	35·05	10·10	0·685
II	+ 11·93	+ 223·0	—	—	—	
I	+ 11·63	+ 217·4	16 25	35·00	10·13	
II	+ 11·77	+ 220·1	—	—	—	
I	+ 3·86	+ 72·2	14·20	24·95	16·38	0·804
II	+ 3·70	+ 69·3	—	—	—	
I	+ 3·82	+ 71·3	14·35	24·90	16·42	
II	+ 3·85	+ 72·0	—	—	—	
I	+ 1·803	+ 33·73	15·80	20·64	20·94	0·840
II	+ 1·809	+ 33·85	—	—	—	
I	+ 1·782	+ 33·32	15·80	20·60	20·98	
II	+ 1·779	+ 33·27	—	—	—	
I	+ 2·380	+ 10·88	12·10	14·62	31·80	0·869
II	+ 2·385	+ 10·91	—	—	—	
I	+ 2·355	+ 10·77	12·50	14·52	32·10	
II	+ 2·340	+ 10·70	—	—	—	

Wenn wir die abgerundeten Resultate mit der Thomsenschen Formel vergleichen, so erhalten wir folgende Übersicht:

Tabelle 3.

x	$\frac{\partial Q}{\partial x}$ gemessen	$\frac{\partial Q}{\partial x}$ berechnet	
		Thomsen	*Verfasser*
1·93	2315	2313	—
3·35	1273	1212	—
10·10	220	227	220·4
16·38	71·5	97·3	70·6
20·94	33·8	62·2	35·5
25·96[1])	21·2[1])	41·2	20·2
31·80	10·9	28·5	10·2

Die Thomsensche Formel für die differentiale Verdünnungswärme ergibt also für verdünntere Säuren, als der Zusammensetzung $H_2SO_4 + 10\,H_2O$ entspricht, zu grosse Werte; die in der letzten Spalte der Tabelle enthaltenen Zahlen sind nach der Formel:

$$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x} = -\frac{558}{x} + \frac{28120}{x^2}$$

berechnet, deren Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt sind.

[1]) Diese Zahlen sind den oben erwähnten Messungen v. Steinwehrs entnommen.

Stellen wir dieselbe Tabelle, die von Nernst[1]) mit aus der Thomsenschen Formel berechneten $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ Werten aufgestellt wurde, unter Benutzung der direkt gemessenen Grössen auf, so ergibt sich für den Vergleich der Änderung der gesamten und freien Energie folgendes Bild:

Tabelle 4.

x	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	Diff.	$RT \ln \frac{p_2}{p_1}$
3·35	1279·0		
		1057·0	1002·0
10·10	222·0		
		150·8	143·8
16·38	71·2		
		37·4	35·7
20·94	33·8		
		22·9	25·5
31·8	10·9		

Die Berechnung der freien Energie ist für die Temperatur $T = 273$ durchgeführt, indem die Dampfdrucke aus den Messungen Dietericis[2]) interpoliert sind. Oberhalb der Konzentration $x = 20·94$ verhält sich die Lösung, obgleich die Thomsensche Formel von $x = 10$ bis $x = 32$ nicht anwendbar ist, ideal konzentriert.

Bezüglich der Berechnung der freien Energie sei bemerkt, dass sich die Partialdruckkurve des Wasserdampfs in H_2SO_4-Wassergemischen nach den Messungen Dietericis[3]) in dem Konzentrationsgebiet zwischen zwei- und sechsfacher Normalität mit grosser Genauigkeit durch die Gleichung:

$$-\frac{\partial \ln p}{\partial v} = 1 + av \,.\, \ln \frac{p_0}{p} = v + \frac{a}{2} v^2 \quad (a = \text{konst.})$$

$$v = \frac{\text{g-Mol. } H_2SO_4}{\text{g-Mol. } H_2O}$$

dargestellt ist, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 5.

Normalität	v	$\ln \frac{p_0}{p}$	$\frac{a}{2}$	$\ln \frac{p_0}{p}$ ber.
0·607	0·0109	0·0186	64·8	—
1·04	0·0187	0·0371	52·6	—
1·903	0·0342	0·0755	35·4	0·0748
2·681	0·0481	0·1268	34·0	0·1284
3·792	0·0682	0·2318	35·2	0·2295
4·908	0·0882	0·3555	34·4	0·3482
5·598	0·1005	0·4479	34·4	0·4495
9·43	0·1695	1·0122	32·9	(1·166)
11·09	0·2101	1·3661	26·2	—

1) Theoret. Chemie. 4. Aufl. S. 170.

2) Wied. Ann. **50**, 97 (1893).

3) Loc. cit.

Es ist vielleicht von Interesse, darauf hinzuweisen, dass dieser aus der Dampfspannungskurve berechnete α-Koeffizient dieselbe Bedeutung hat, wie der von Nernst[1]) benutzte. Bei den höhern Konzentrationen tritt an Stelle der oben genannten Beziehung die von Dolezalek[2]) angegebene:

$$-\frac{\partial \ln p}{\partial v} = a \quad a = \text{konstant.}$$

Wir können also bei H_2SO_4-Lösungen drei Konzentrationsgebiete:

Verdünnte Lösung | α = konst. | a = konst. |

unterscheiden.

b. H_3PO_4 = 98·05. Das benutzte Präparat war von Kahlbaum bezogene kristallisierte Phosphorsäure. Vor der Untersuchung wurden die Säure-Wassergemische längere Zeit gekocht, um eventuell vorhandene Pyrophosphorsäure in Orthosäure zu verwandeln. Der Prozentgehalt der Säuren wurde aus dem spezifischen Gewicht ermittelt, wobei die in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen enthaltenen Angaben von Schiff zugrunde gelegt wurden.

Tabelle 6.

	q	$\frac{\partial Q}{\partial x}$	T	p	x	s
I	+ 3·687	+ 34·55	17·61	32·75	11·18	0·697
II	+ 3·550	+ 33·27	—	—	—	
I	+ 3·540	+ 33·15	17·68	32·70	11·20	
II	+ 3·526	+ 33·02	—	—	—	
I	+ 3·950	+ 20·13	17·86	28·21	13·86	0·776
II	+ 3·919	+ 19·97	—	—	—	
I	+ 3·876	+ 19·75	17·40	28·14	13·90	
II	+ 3·897	+ 19·86	—	—	—	
I	+ 4·461	+ 12·33	17·15	21·57	19·81	0·813
II	+ 4·443	+ 12·28	—	—	—	
I	+ 4·426	+ 12·23	17·18	21·43	19·95	
II	+ 4·415	+ 12·21	—	—	—	
I	+ 2·028	+ 8·18	17·48	15·41	29·87	0·834
II	+ 2·053	+ 8·29	—	—	—	
I	+ 2·045	+ 8·25	17·52	15·32	30·10	
II	+ 2·030	+ 8·19	—	—	—	

Der in gleicher Weise wie bei der Schwefelsäure durchgeführte Vergleich der $\frac{\partial Q}{\partial x}$ und $\frac{\partial A}{\partial x}$-Werte ergibt folgende Zahlen, die unter Benutzung der Diętericischen Dampfdruckmessungen erhalten wurden:

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **38**, 487 (1901).

Tabelle 7.

x	$\frac{\partial Q}{\partial x}$ gem.	Diff.	$\left(\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}\right)_{T=273}$	Diff.
11·19	33·13		80·7	
		13·20		20·9
13·88	19·93		59·8	
		7·67		21·6
19·88	12·26		38·2	
		4·03		14·4
29·99	8·23		23·8	

Die Betrachtung der Tabelle ergibt, dass die Phosphorsäure von dem Verhalten der idealen konzentrierten Lösung in dem Sinne abweicht, dass bei Konzentrationsänderungen $A > U$ ist.

d. $NaNO_3 = 85{\cdot}09$. Der Prozentgehalt einer konzentrierten Lösung des reinen Präparates wurde durch vorsichtiges Eindampfen einer gewogenen Menge bestimmt; die Analysenresultate waren: $p = 42{\cdot}70$; $42{\cdot}66\,\%$. Aus dieser Vorratslösung wurden die zu untersuchenden Lösungen durch Wägung hergestellt.

Tabelle 8.

	q	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	T	p	x	s
I	— 11·32	— 105·6	11·20	42·68	6·35	0·758
II	— 11·14	— 104·0	—	—	—	
I	— 11·21	— 104·6	11·40	42·58	6·38	
II	— 11·17	— 104·3	—	—	—	
I	— 5·43	— 86·0	14·06	32·08	10·00	0·788
II	— 5·40	— 85·5	—	—	—	
I	— 5·42	— 85·8	13·94	32·00	10·05	
II	— 5·36	— 85·0	—	—	—	
I	— 7·70	— 71·8	11·54	28·55	11·83	0·819
II	— 7·65	— 71·4	—	—	—	
I	— 7·64	— 71·3	11·60	28·50	11·86	
II	— 7·66	— 71·5	—	—	—	
I	— 3·76	— 59·5	14·96	23·95	15·00	0·828
II	— 3·79	— 60·0	—	—	—	
I	— 3·70	— 58·6	14·54	23·91	15·04	
II	— 3·72	— 58·8	—	—	—	
I	— 5·15	— 44·8	14·25	19·11	20·00	0·838
II	— 5·11	— 44·6	—	—	—	
I	— 5·02	— 43·8	14·35	19·08	20·08	
II	— 5·04	— 44·0	—	—	—	
I	— 3·79	— 33·0	13·40	15·83	25·00	0·865
II	— 3·78	— 32·9	—	—	—	
I	— 3·74	— 32·6	13·45	15·83	25·11	
II	— 3·71	— 32·5	—	—	—	

	q	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	T	p	x	s
I	— 2·76	— 25·8	13·64	13·60	30·00	0·897
II	— 2·75	— 25·7	—	—	—	
I	— 2·75	— 25·7	13·62	13·56	30·12	
II	— 2·73	— 25·5	=	—	—	
I	— 2·66	— 10·73	14·85	8·63	50·00	0·912
II	— 2·65	— 10·69	—	—	—	
I	— 2·61	— 10·53	14·93	8·57	50·40	
II	— 2·59	— 10·45	—	—	—	
I	— 0·88	— 3·55	12·64	4·51	100·0	0·954
II	— 0·87	— 3·50	—	—	—	
I	—	—	12·66	4·48	100·8	
II	— 0·87	— 3·49	—	—	—	

In der folgenden Tabelle sind die Messungsresultate, deren Annäherung durch eine Interpolationsformel:

$$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x} = \frac{14·00}{1·0588^x}$$

und die $\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}$-Werte bei $T = 273$ und $T = 373$ zusammengestellt.

Tabelle 9.

x	$\frac{\partial Q_x}{\partial x}$ gem.	Diff.	$\left(\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}\right)_{273}$	Diff.	$\left(\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}\right)_{373}$	Diff.	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ ber.
6·37	— 104·6	— 19·0	—	—	+ 203·2	+ 73·4	— 97·3
10·03	— 85·6	— 14·1	+ 73·3	+ 8·1	+ 129·8	+ 19·4	— 78·9
11·85	— 71·5	— 12·3	+ 65·2	+ 10·8	+ 110·4	+ 23·4	— 71·1
15·02	— 59·2	— 14·9	+ 54·4	+ 12·8	+ 87·0	+ 21·8	— 59·3
20·04	— 44·3	— 11·5	+ 41·6	+ 7·5	+ 65·2	+ 13·4	— 44·5
25·06	— 32·8	— 7·1	+ 34·1	+ 5·3	+ 51·8	+ 8·7	— 33·4
30·06	— 25·7	— 15·1	+ 28·8	+ 10·9	+ 43·1	+ 17·8	— 25·1
50·2	— 10·6	— 7·1	+ 77·9	+ 9·1	+ 25·3	+ 13·4	— 8·04
100·4	— 3·5		+ 8·8		+ 11·9		— 3·67

e. $Ca(NO_3)_2 = 164·08$. Die Lösungen wurden wie bei $NaNO_3$ durch Verdünnen einer konzentrierten Vorratslösung von bekanntem Prozentgehalt hergestellt, die Konzentration der Vorratslösung wurde gewichtsanalytisch durch Überführung des in einer abgewogenen Menge enthaltenen $Ca(NO_3)_2$ in $CaSO_4$ bestimmt. Das Präparat war von C. A. F. Kahlbaum bezogen.

Tabelle 10.

	q	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	T	p	x	s
I	+ 4·03	+ 57·8	20·17	50·72	8·85	0·637
II	+ 3·96	+ 56·8	—	—	—	
I	+ 3·98	+ 57·1	20·20	50·66	8·87	
II	+ 3·98	+ 57·1	—	—	—	
I	+ 0·15	+ 2·11	19·80	44·64	11·30	0·670
II	+ 0·13	+ 1·85	—	—	—	
I	+ 0·16	+ 2·37	19·76	44·58	11·33	
II	+ 0·15	+ 2·21	—	—	—	
I	— 1·63	— 23·50	18·60	39·73	13·82	0·692
II	— 1·65	— 23·87	—	—	—	
I	— 1·67	— 24·05	18·55	39·68	13·85	
II	— 1·65	— 23·78	—	—	—	
I	— 3·95	— 34·5	16·33	31·29	20·00	0·742
II	— 4·03	— 35·2	—	—	—	
I	— 3·99	— 34·9	16·30	31·23	20·05	
II	— 4·01	— 35·0	—	—	—	
I	— 3·11	— 27·1	16·08	23·29	30·00	0·782
II	— 3·15	— 27·5	—	—	—	
I	— 3·07	— 26·8	16·08	23·22	30·12	
II	— 3·06	— 26·7	—	—	—	
I	— 3·89	— 15·68	15·85	15·41	50·00	0·849
II	— 3·89	— 15·68	—	—	—	
I	— 3·85	— 15·55	16·13	15·32	50·40	
II	— 3·90	— 15·73	—	—	—	
I	— 1·26	— 5·07	16·42	8·35	100·0	0·898
II	— 1·28	— 5·14	—	—	—	
I	— 1·27	— 5·10	16·40	8·30	100·6	
II	— 1·26	— 5·07	—	—	—	
I	— 0·18	— 0·75	17·22	4·32	200·7	0·958
II	— 0·19	— 0·78	—	—	—	
I	— 0·19	— 0·78	17·10	4·30	202·0	
II	— 0·17	— 0·71	—	—	—	

Die Zusammenstellung der Versuchsresultate und der Vergleich der $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ mit $\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}$, für $T = 373^0$ nach den Tammannschen Messungen berechnet, enthält

Tabelle 11.

x	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	Diff.	$\left(\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}\right)_{373}$	Diff.
8·86	+ 57·2		—	
		+ 55·1		—
11·32	+ 2·1		229·9	
		+ 25·9		+ 50·1
13·84	— 23·8		179·8	
		+ 11·1		+ 66·7
20·03	— 34·9		113·1	
		— 7·9		+ 43·1
30·06	— 27·0		70·0	
		— 11·3		+ 44·0
50·20	— 15·7		26·0	
		— 10·6		+ 8·3
100·3	— 5·10		17·7	
		— 4·34		+ 9·0
201·3	— 0·76		8·7	

In der Dissertation hatte ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Nernst an einer weitern Reihe von Lösungen $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$-Werte gemessen; in folgender Tabelle sind die Mittelwerte der Messungen angegeben und der Vergleich zwischen der Änderung der gesamten und der freien Energie durchgeführt.

Da es bei diesem Vergleich in erster Linie darauf ankam, die zu derselben Temperatur gehörigen Werte von $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ und $\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}$ miteinander zu vergleichen, sind in dem Ausdruck:

$$\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x} = RT \ln \frac{p_0}{p}$$

die Temperaturen eingesetzt, bei der die Messung der $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$-Werte erfolgte; bei den kleinen Werten von $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$ ist $\ln \frac{p_0}{p}$ von der Temperatur merklich unabhängig. Es mag darauf hingewiesen werden, dass Dolezalek[1]) in derselben Weise bei der Berechnung der α-Werte die Änderung von $\ln \frac{p_0}{p}$ mit der Temperatur unberücksichtigt lässt.

Die Dampfdrucke sind aus den Messungen Tammanns für die betreffende Konzentration interpoliert. Die in den beiden letzten Spalten angegebenen Differenzen zweier benachbarter $\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$, resp. $\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}$-Werte repräsentieren die Energieänderungen, wenn 1 Mol H_2O von der konzentriertern in die verdünntere Lösung übergeführt wird.

---

[1]) Loc. cit.

Tabelle 12.

Gel. Stoff	x	$T - 273$	s	$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x}$	$\frac{\partial A_{(x)}}{\partial x}$	$\frac{\partial Q}{\partial x_1} - \frac{\partial Q}{\partial x_2}$	$\frac{\partial A}{\partial x_1} - \frac{\partial A}{\partial x_2}$
$NaCl$	20·0	14·3	0·865	− 22·4	+ 55·1	− 4·1	+ 11·2
	25·0	13·6	0·873	− 18·3	+ 43·9		
KCl	20·0	13·4	0·794	− 19·4	+ 53·6	− 4·3	+ 11·2
	25·0	14·4	0·838	− 15·1	+ 42·4		
NH_4Cl	20·0	13·0	0·833	− 5·47	+ 50·6	− 1·85	+ 10·5
	25·0	13·0	0·873	− 3·62	+ 40·1		
KNO_3	24·24	13·35	0·840	− 48·5	+ 34·7	− 15·4	+ 9·2
	33·19	13·0	0·855	− 33·1	+ 25·5		
NH_4NO_3	3·30	10·65	0·664	− 220·0	+ 235·1	− 90·8	+ 109·8
	6·95	12·0	0·727	− 129·2	+ 125·3		
KBr	20·0	13·7	0·709	− 29·6	+ 55·4	− 7·4	+ 12·3
	25·0	11·5	0·779	− 22·2	+ 43·1		
Na_2CO_3	72·4	16·9	0 925	− 13·0	+ 16·7	− 4·5	+ 3·8
	94·4	15·0	0·942	− 8·5	+ 12·9		
K_2CO_3	10·44	15·0	0·614	+ 106·8	+ 207·6	+ 100·3	+ 107·0
	16·69	14·1	0·653	+ 6·5	+ 100·6		
K_2SO_4	100·0	14·6	0·872	− 6·6	+ 10·9	− 3·3	+ 3·3
	150·0	14·4	0·898	− 3·3	+ 7·6		
$MgSO_4$	34·93	15·0	0 830	+ 3·8	+ 14·3	+ 3·4	+ 4·6
	52·68	16·0	0·852	+ 0·4	+ 9·7		
$CaCl_2$	15·05	14·3	0·665	+ 110·0	+ 194·5	+ 65·6	+ 68·6
	20·18	14·8	0·713	+ 44·4	+ 125·9		

Die Betrachtung der Tabelle zeigt, dass die Lösungen von K_2CO_3, $CaCl_2$ und $MgSO_4$ in den verwendeten Konzentrationen sich nahe wie ideale konzentrierte Lösungen verhalten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Methode zur Eichung des von v. Steinwehr angegebenen Doppelkalorimeters beschrieben, die den Vorzug der grössern Einfachheit vor der elektrischen Eichung besitzt; die Empfindlichkeit der Anordnung wurde erhöht und gleichzeitig die Gangkorrektion so weit erniedrigt, dass Wärmetönungen von der Grössenordnung einer g-Kalorie mit einer Genauigkeit von 1% messbar wurden.

2. Die Wärmetönung der Reaktion:

$$H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O \text{ flüssig} + q$$

wurde mit dieser Anordnung unter Verwendung sehr kleiner Substanzmengen bestimmt zu:

$$q = 68150 \text{ kal. bei konst. Druck.}$$

3. Es wurden die differentialen Verdünnungswärmen einer Reihe von Lösungen gemessen. Speziell bei Schwefelsäure-Wassergemischen wurde nachgewiesen, dass die oft benutzte Thomsensche Formel:

$$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x} = \frac{32150}{(x + 1{\cdot}798)^2} \text{ kal.}$$

für $x > 10$ unrichtige Werte liefert; für das Gebiet $32 > x > 10$ gibt die empirische Formel:

$$\frac{\partial Q_{(x)}}{\partial x} = -\frac{558}{x} + \frac{28120}{x^2}$$

die Beobachtungen wieder.

Am Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Nernst, meinem hochverehrten Lehrer, für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielfache Unterstützung während der Ausführung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Opsonin und der roten Blutzelle.

Von

J. O. Wakelin Barratt.

(Aus dem Lister Institute of Preventive Medicine, London.)

Die Wirkung der Opsonine auf rote Blutkörperchen ist einer der im Tierkörper sich abspielenden Vorgänge, die in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben, und deren Besonderheit gerade darin liegt, dass sie für den Organismus ein Verteidigungsmittel gegen verletzende Einflüsse darstellen. Als Beispiel für solche Vorgänge mögen neben den schon genannten die Wirkung von Antitoxin auf Toxin, von Hämolysinen und Agglutininen auf rote Blutkörperchen, von Präzipitinen auf gelöste Proteïde und von Opsoninen und Lysinen auf Bakterien erwähnt werden. Die an derartigen Vorgängen beteiligten Substanzen lassen sich in reinem Zustande nicht isolieren; ihre Natur ist ungewiss: einige sind, da thermolabil, vermutlich koagulierbare Proteïde; andere werden, da sie nicht durch Gelatine oder Pergamentpapier oder nur sehr schwer in die erstere gehen, für kolloidal gehalten. Ob die Substanzen alle wirklich einheitlich sind, ist gleichfalls ungewiss; in einzelnen Fällen ist dies sogar zweifelhaft.

Alle Versuche, die Natur der Interaktion von Substanzen dieser Art zu studieren, sind mit Schwierigkeiten verbunden; besonders da es keine hinreichend exakten quantitativen Methoden gibt, mit Hilfe deren man die Menge der gegeneinander wirkenden Substanzen bestimmen kann, ist es schwer festzustellen: 1. ob die Interaktion in festen Verhältnissen wie in chemischen Reaktionen stattfindet oder in wechselnden Verhältnissen, die von der jeweiligen Konzentration wie in kolloidalen Reaktionen abhängen; 2. nach welcher Geschwindigkeit die in Rede stehende Interaktion verläuft. In einigen Fällen bildet die Unbeständigkeit bei der Erhaltung ein weiteres Hindernis für die Untersuchung.

Die Interaktion von roten Blutkörperchen und ihren entsprechenden Opsoninen, die den Gegenstand dieser Untersuchung bildet, ist ein

etwas einfacheres Problem, da sich die Bestimmung des Betrages der zur Verwendung kommenden roten Blutkörperchen leicht machen lässt, und sich die Opsoninbestimmung in den Versuchen ebenfalls leicht durchführen liess[1]). Die letztere Bestimmung (vergl. Tabelle 1) beruht auf der Tatsache, dass, wenn man rote Blutkörperchen und ihre entsprechenden Opsonine zusammenbringt, und wenn die letztern in dem Minimalbetrage vorhanden sind, der erforderlich ist zur Hervorrufung derjenigen Sensibilisation der erstern, welche zur Herbeiführung einer völligen Phagocytose nötig ist[2]), der Grad der Verdünnung des Opsonins keinen irgend erkennbaren Einfluss auf den Grad der Sensibilisation der roten Blutkörperchen ausübt[3]).

Obwohl die von mir angestellten Versuche nicht bis zur Lösung der Frage geführt haben, ob die Verbindung von roter Blutzelle und Opsonin in festen oder in wechselnden Verhältnissen stattfindet, so hat sich doch die Möglichkeit herausgestellt, die Geschwindigkeit, mit welcher diese Verbindung vor sich geht, zu untersuchen. In drei Beobachtungsreihen, deren Versuchseinzelheiten anderswo dargelegt sind[4]), gelangte ich, wenn ich rote Blutkörperchen in dem opsoninhaltigen Serum für wechselnde Zeiträume beliess, zu folgenden Ergebnissen:

---

[1]) Die Existenz von Opsoninen wurde zuerst in bezug auf Bakterien von Wright und Douglas erkannt (An experimental investigation of the role of the body fluids in connection with Phagocytosis: Proc. of the Roy. Soc. **72**, 357 (1903); **73** (1904), von denen der Name Opsonin herrührt. Diese Substanzen wurden weiter untersucht von Bullock und Atkin (Experiments on the nature of the opsonic action of the blood serum: Proc. of the Roy. Soc. **74**, 379. 1905) und von Bullock und Western (The specificity of the opsonic substances in the blood serum: Proc. of the Roy. Soc. **B. 77**, 531. 1906). Die Beziehung von Opsoninen zu roten Blutzellen hat zuerst Barratt beobachtet (The phagocytosis of red blood corpuscles: Proc. of the Roy. Soc. **76**, 524. (1905).

[2]) Barratt, On opsonins in relation to red blood cells: Proc. of the Roy. Soc. **B. 79**, (1907). In dieser Arbeit ist die angewandte Methode angegeben.

[3]) Die Bestimmung von Erythrocytenopsoninen lässt sich leicht zufriedenstellend ausführen, wenn die „spontane" Phagocytose vermieden wird. Dies erreicht man, wenn man die roten Blutzellen (vorher mit Opsonin sensibilisiert), Leukocyten und das Serum, in welchem die Leukocyten gehalten, alle von derselben Tierart stammen. Der Eintritt der spontanen Phagocytose tritt der Bestimmung von Bakterienopsoninen, wie auch der von Erythrocytenopsoninen entgegen, wenn den roten Blutzellen fremde Leukocyten angewendet werden. Erythrocytenopsonine sind beständige Substanzen.

[4]) Loc. cit. Bei diesen Versuchen befand sich das Opsonin im Serum eines Kaninchens, welchem rote Blutzellen des Meerschweinchens eingespritzt worden waren. Ebensolche rote Blutzellen werden zur Ausziehung des Opsonins benutzt. Die Leukocyten waren einem Meerschweinchen entnommen und wurden im Meerschweinchenserum aufbewahrt.

Tabelle 1.

Ausziehung von Opsonin aus Serum mittels roter Blutkörperchen. Nach Ablauf der verzeichneten Zeiträume wurden die roten Blutkörperchen durch Zentrifugieren entfernt, und es wurde die zurückbleibende Opsoninmenge bestimmt; die ursprünglich vorhandene Menge ist = 100 gesetzt. Temperatur 37°.

Versuchsserie	Zeitraum der Deopsination		Vorhandene Opsoninmenge	
A.	t_0	bei Beginn des Versuchs	c_0	100
	t_1	nach 5 Minuten	c_1	4
	t_2	„ 20 „	c_2	2
	t_3	„ 80 „	c_3	1
B.	t_0	bei Beginn des Versuchs	$_0$	100
	t_1	nach 5 Minuten	c_1	15
	t_2	„ 20 „	c_2	4
	t_3	„ 80 „	c_3	1·5
C.	t_0	bei Beginn des Versuchs	c_0	100
	t_1	nach 5 Minuten	c_1	12
	t_2	„ 40 „	c_2	2

Wenn man zwischen diesen Resultaten und den in mono-, di- und trimolekularen Reaktionen, wie sie sich in wahren Lösungen abspielen, einen Vergleich anstellt, indem man in die Formel für die Werte der Geschwindigkeitskonstante k in solchen Reaktionen die Masse der Zeit (t) und Konzentration (C) aus Tabelle 1 einsetzt, zeigt sich (Tabelle 2), dass man sehr verschiedene Werte für k nach der ersten und dritten Formel erhält, während sich eine engere Beziehung bei der zweiten Formel einstellt. Mit andern Worten: Die Interaktion von Opsonin und roter Blutzelle geht, soweit die angewandten Methoden die Anstellung eines Vergleichs erlauben, mit einer der dimolekularen Reaktion ähnlichen Geschwindigkeit vor sich. Was auch die Natur des Opsonins und des wirksamen Bestandteils der roten Blutzelle sei, so kann sie offenbar nicht derart sein, dass die Interaktion der beiden mit einer Geschwindigkeit wie eine monomolekulare Reaktion in einem homogenen System verliefe.

Die Interaktion zwischen roten Blutzellen und Opsonin findet hingegen in einem heterogenen System statt, und die Formeln, welche die Reaktionsvorgänge im homogenen System darstellen, können, da sie von der Massenwirkung abhängen, nicht ohne weiteres auf die heterogenen Systeme angewendet werden. Das einzige bis jetzt bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit mit einiger Vollständigkeit untersuchte heterogene System scheint das zu sein (Tabelle 2), wo ein fester Körper in eine Flüssigkeit getaucht wird, die eine lösende Wirkung auf ihn aus-

Tabelle 2.

Werte von k aus den in Tabelle 1 angegebenen Daten berechnet.

Zeitraum	$\frac{1}{t''-t'}\log\frac{c'}{c''}$	$\frac{1}{t''-t'}\left(\frac{1}{c''}-\frac{1}{c'}\right)$	$\frac{1}{2[t''-t']}\left(\frac{1}{[c'']^2}-\frac{1}{[c']^2}\right)$
t_1-t_0 Serie A.	0·219	0·025	0·0017
t_2-t_0 „	0·085	0·025	0·0125
t_3-t_0 „	0·025	0·012	0·0063
t_2-t_1 „	0·020	0·017	0·0125
t_3-t_1 „	0·012	0·012	0·0062
t_4-t_2 „	0·005	0·008	0·0125
t_1-t_0 Serie B.	0·165	0·011	0·0005
t_2-t_0 „	0·699	0·012	0·0016
t_3-t_0 „	0·022	0·008	0·0028
t_2-t_1 „	0·028	0·012	0·0020
t_3-t_1 „	0·013	0·008	0·0030
t_3-t_2 „	0·007	0·007	0·0032
t_1-t_0 Serie C.	0·186	0·025	0·0069
t_2-t_0 „	0·425	0·012	0 0033
t_2-t_1 „	0·020	0·012	0·0035

übt. Nernst[1]) hat nachgewiesen, dass der sich abspielende Prozess sich in drei Stadien zerlegen lässt: 1. Übergang vom festen in den flüssigen Zustand; 2. chemischer Vorgang in einem der beiden obigen Zustände; 3. Diffusion entweder des gelösten Materials von der Berührungsfläche aus in die umgebende Flüssigkeit oder der die Lösung hervorrufenden Substanz von der Flüssigkeit aus gegen die Berührungsfläche. Das erste Stadium verläuft mit so grosser relativer Geschwindigkeit, dass die dabei verstreichende Zeit im Vergleich zu der für die übrigen Stadien erforderlichen vernachlässigt werden. Wenn der zweite Prozess sehr langsam ist im Vergleich zu dem dritten (Diffusion), so wird die Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich unabhängig von der Diffusion und abhängig von der chemischen Wirkung. Dies tritt ein, wenn Arsentrioxyd im Wasser[2]) gelöst wird, oder wenn Ester in Benzol in saurer Lösung verseift werden[3]). In diesem Falle ist das Massenwirkungsgesetz anwendbar. Wenn dagegen die Geschwindigkeit der chemischen Veränderung im Vergleich zu der Diffusion rasch ist, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit abhängen von der Differenz zwischen der

[1]) Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen: Diese Zeitschrift **47**, 52 (1904).

[2]) Drucker, Zwei Fälle von Katalyse im heterogenen Systeme: Diese Zeitschr. **36**, 201 (1901). — Zur Geschwindigkeit und Katalyse im heterogenen Systeme: Diese Zeitschr. **36**, 693 (1901).

[3]) Goldschmidt, Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen: Diese Zeitschr. **31**, 235 (1899).

Sättigungskonzentration (C) des festen Körpers in der Lösung und der (c) tatsächlich gerade unmittelbar in Berührung mit der festen Substanz stehenden Flüssigkeitsschicht; dann verläuft die Reaktion nach der Formel von Noyes und Whitney[1]):

$$\frac{dx}{dt} = A(C - c)$$

wo dx den in der Zeit dt gelösten Betrag angibt, und A eine Konstante ist, welche aus der Formel:

$$A = \frac{v}{t} \log \frac{C}{C - c}$$

berechnet werden kann, wo v das „Aussenvolumen" ist. Diese Formel ist als gültig nachgewiesen für die Lösung von Benzoesäure und Bleichlorid in Wasser. Bruner und Tolloczko[2]) zeigten, dass die Oberflächengestaltung des festen Körpers keinen Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit hat, während Brunner[3]) eine weitere Bestätigung bezüglich der Lösung von Hydroxyden, Metallen und Carbonaten in Säuren erbrachte, wofür die Beziehung:

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{DF}{\delta} \cdot c$$

besteht. In diesem Falle gilt das Massenwirkungsgesetz nicht.

Was nun die rote Blutzelle und Opsonin anlangt, so ist die Natur der wirkenden Substanzen unbekannt. Bekannt ist nur, dass der mit Opsonin in Wirkung tretende Bestandteil der roten Blutzelle sich nicht aus der roten Blutzelle durch längere Berührung mit 0·85%iger Kochsalzlösung ausziehen lässt; er muss daher ein Kolloid sein oder ein Kristalloid, dessen Austreten wohl dadurch verhindert wird, dass das äussere Gerüstwerk der roten Blutzelle als eine undurchlässige Membran wirkt. Man weiss nicht, ob Opsonin ein Kristalloid oder ein Kolloid ist. Es sind mithin die vier in Tabelle 3 aufgeführten Fälle in Betracht zu ziehen.

Wenn die Wirkung von roten Blutzellen auf Opsonin ein chemischer Vorgang ist, so würde sich Fall 4 auf Tabelle 3 ausschliessen, da Opsonin, seine Existenz unter diesen Bedingungen vorausgesetzt, unfähig sein würde, durch das kolloidale äussere Gerüstwerk der roten

[1]) Über die Auflösungsgeschwindigkeit von festen Stoffen in ihren eigenen Lösungen: Diese Zeitschr. **23,** 689 (1897).

[2]) Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper: Diese Zeitschr. **35,** 283 (1900).

[3]) Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen: Dissert. Göttingen 1903.

Blutzelle zu treten[1]. In Fall 1, Tabelle 3 könnte die Interaktionsgeschwindigkeit abhängen entweder von der Diffusionsgeschwindigkeit von Opsonin, wenn diese relativ langsam wäre, oder von der chemischen

Tabelle 3.

Faktoren, welche die Reaktionsgeschwindigkeit von roten Blutkörperchen und Opsonin bestimmen, unter der Annahme, dass eine chemische Veränderung stattfindet.

Nr.	Natur des wirksamen Bestandteils im roten Blutkörperchen	Natur des Opsonins	Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von		Art der Reaktion	
			a.	b.	a.	b.
1.	Kolloid	Kristalloid	(Diffusion)	Chemische Wirkung	(monomolekular)	(monomolekular oder) bimolekular
2.	„	Kolloid		? Konzentration		(? monomolekular) ? bimolekular
3.	Kristalloid	Kristalloid	(Diffusion)	Chemische Wirkung		(mono- oder) bimolekular
4.	„	Kolloid		—	—	—

Reaktionsgeschwindigkeit zwischen roten Blutzellen und Opsonin, wenn die Diffusion relativ schnell wäre, oder beide Prozesse könnten zusammen stattfinden; die erstere würde mit einer monomolekularen Reaktionsgeschwindigkeit sich abspielen, die zweite könnte mit einer monomolekularen oder einer bimolekularen Geschwindigkeit eintreten. Durch die in Tabelle 1 erhaltenen Ergebnisse wird jedoch eine monomolekulare Geschwindigkeit ausgeschlossen, so dass die zu der letztern führenden Bedingungen nicht aufrecht erhalten werden können und daher in Tabelle 3 in Klammern gesetzt sind.

Der zweite Fall (2. in Tabelle 3) weist erhebliche Schwierigkeiten auf, denn die Untersuchung der Frage, ob ein Kolloid eine chemische Wirkung auf ein Kolloid ausüben kann, ist noch nicht beantwortet. Wenn eine solche Wirkung möglich ist, so würde es prima facie nicht unwahrscheinlich sein, dass die Reaktion von der mechanischen Beimischung kolloidaler Teilchen abhinge und so abhängig wäre von der Konzentration der roten Blutzellen und Opsonin. Die Hilfsmittel zur Sicherung mechanische Beimischung dürften ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Sowohl eine monomolekulare als auch eine dimolekulare Geschwindigkeit würde zulässig erscheinen, aber die erstere wird durch die in Tabelle 2 beobachteten Daten ausgeschlossen.

[1]) Wenn Opsonin ein diffusibles Kolloid wäre, so würde es eine Mischreaktion veranlassen, wobei beide Verhältnisse von 1 und 2 oder von 3 und 4 in Tabelle 3 obwalten würden.

Tabelle 4.

Faktoren, welche die Vereinigungsgeschwindigkeit von roten Blutkörperchen und Opsoninen bestimmen, unter der Annahme, dass 1. ein Adsorptionsprozess stattfindet, und 2. eine gegenseitige Fällung, von entgegengesetzter elektrischer Ladung abhängend, eintritt.

Nr.	Natur des wirksamen Bestandteils im roten Blutkörperchen	Natur des Opsonins	Vereinigungsgeschwindigkeit, abhängig von		Art der Reinigungsgeschwindigkeit	
			a.	b.	a.	b.
1.	Kolloid	Kristalloid	(Diffusion)	Kondensation	(monomolekular)	?
2.	„	Kolloid	Beimischung	Attraktion	?	?

Der dritte Fall (3. in Tabelle 3) ist ähnlich dem ersten und erfordert keine weitere Betrachtung.

Ausser der chemischen Veränderung bleibt noch die Möglichkeit, dass die Interaktion der roten Blutzelle mit Opsonin ein Adsorptionsprozess sei. Ein solcher kann nur eintreten, wenn der wirksame Bestandteil der roten Blutzelle ein Kolloid und das Opsonin ein Kristalloid ist (1. in Tabelle 3). Die Adsorptionsgeschwindigkeit würde sich aus zwei Faktoren zusammensetzen: 1. der Diffusionsgeschwindigkeit des Kristalloids gegen die Oberfläche des Kolloids; 2. der Kondensationsgeschwindigkeit des Kristalloids auf der Oberfläche des Kolloids. Die Adsorptionsgeschwindigkeit würde von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängen, wenn die Kondensation relativ rasch ist, und würde dann eine logarithmische Funktion der Opsoninkonzentration sein; wenn dagegen aber die Diffusion die schnellere wäre, so würde die Adsorptionsgeschwindigkeit beherrscht werden von der Geschwindigkeit, mit welchem die Kondensation statthat. Die erste Alternative erweist sich nach den in Tabelle 2 gegebenen Daten als unhaltbar.

Der einzige noch übrig bleibende Modus, nach welchem eine Vereinigung der roten Blutzelle und Opsonin stattfinden kann, ist die, wobei der wirksame Bestandteil der roten Blutzelle und Opsonin Kolloide sind (2. in Tabelle 3), welche entgegengesetzte Ladung haben, und wodurch das letztere auf der erstern niedergeschlagen wird. In diesem Falle würde die Fällungsgeschwindigkeit bestimmt werden durch: 1. die Geschwindigkeit, nach welchem die kolloidalen Opsoninteilchen nach der roten Blutzelle angezogen werden, und 2. die Geschwindigkeit, nach welchem frische Opsoninteilchen in die Nähe der roten Blutzellen gehen und diejenigen ersetzen, welche sich an der roten Blutzelle festgesetzt haben; der letztere Vorgang ist vergleichbar mit der Diffusion; er ist aber molar

anstatt molekular. Keine dieser Geschwindigkeiten ist meines Wissens experimentell untersucht.

In der obigen Streitfrage wurde die Annahme gemacht, dass die an der Interaktion der roten Blutzelle mit Opsonin beteiligten Substanzen der Zahl nach zwei sind; kommen mehr als zwei Substanzen in Betracht, so wird das Problem komplizierter. Dann ist die Möglichkeit des Eintritts von Tri- oder Polymolekularreaktionen vorhanden. Bei der Bestimmung der Natur des wirksamen Bestandteils oder der Bestandteile der roten Blutzelle und Opsonin ist es jedoch nicht vorteilhaft, das Problem weiter zu verfolgen.

Der einzige Schluss, den die in Tabelle 3 aufgeführten Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit sicher zu stellen scheinen, ist der, dass alle die monomolekulare Geschwindigkeit umfassenden Reaktionen ausgeschlossen sind, eine Entscheidung aber unter den übrigen noch in Betracht kommenden Reaktionen zur Zeit unmöglich ist.

Bemerkungen zu der Arbeit der Herren W. Travers und F. J. Usher:

Über das Verhalten gewisser Stoffe bei ihren kritischen Temperaturen.

Von

J. Traube.

In dieser Zeitschrift[1]) findet sich eine aus dem Englischen übersetzte Abhandlung der genannten Verfasser, welche sich gegen Auffassungen richtet, die von mir und meinem Schüler Teichner, sowie andern Forschern, insbesondere de Heen, ferner Galitzine und Batelli gegen die Theorie von Andrews geltend gemacht worden sind.

Ich möchte diese Arbeit von Travers und Usher schon deshalb nicht unwidersprochen lassen, weil in Anbetracht der mit Recht gerühmten Sorgfalt und dem grossen experimentellen Geschick, welche die Arbeiten des Herrn Travers auszeichnen, leicht der Glaube erweckt werden könnte, dass nunmehr die kritische Frage zugunsten der alten klassischen Theorie ohne Einschränkungen endgültig gelöst sei, und doch muss ich gegen die hier vorliegende Arbeit den Einwand erheben, dass durch dieselbe keine wesentliche Förderung, geschweige denn eine Lösung der Frage herbeigeführt wurde.

Der Name meines Schülers Teichner, dessen in den Annalen der Physik[2]), erschienene Arbeit in erster Linie Beachtung verdient, wird von den Herren Travers und Usher gar nicht erwähnt, und ich vermute fast, dass die Herren auch meine Arbeiten[3]) nur aus dem zitierten Buche von E. Mathias kennen, welcher, so sehr ich auch die Arbeiten dieses Forschers und jenes Buch schätze, doch meine Ansichten nicht in allen Punkten richtig interpretiert hat. Wenn die Herren Travers und Usher einmal gründlich die erwähnten Original-

---

[1]) Diese Zeitschr. **57**, 365 (1906) und Proc. Roy. Soc. **78**, 247 (1906).

[2]) Ann. d. Phys. (4) **13**, 595 (1904).

[3]) Vgl. besonders Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 399 (1904).

abhandlungen lesen wollten, so werden sie sicherlich zu der Überzeugung gelangen, dass mit einem blossen Studium der kritischen Nebel die Frage nicht erschöpft ist, und von einer Widerlegung der überaus gründlichen Versuche von Teichner nicht die Rede sein kann.

Das Auftreten der Nebel ist eine gewiss sehr beachtenswerte Erscheinung — aber nur eine Begleiterscheinung. Im Mittelpunkte des Interesses steht die von Teichner mir u. a. behauptete Verschiedenheit der Dichten bei der kritischen Temperatur, und diese Verschiedenheit ist selbst dann noch vorhanden, wenn keinerlei Nebel mehr sichtbar sind.

Es ist in verschiedenen Besprechungen, welche die Arbeiten von Teichner und mir erfahren haben, darauf hingewiesen worden, dass Druckdifferenzen, vor allem aber Temperaturschwankungen und kleine Mengen verunreinigender Gase unsere, von der klassischen Theorie abweichenden Ergebnisse verursacht hätten. Jene Kritiken müssen aber energisch zurückgewiesen werden, denn Druckdifferenzen kommen, wie eine einfache Rechnung ergibt, überhaupt nicht in Betracht; die Temperaturkonstanz bei Teichners Versuchen war in Anbetracht der Überlegenheit des von ihm auf meinen Vorschlag benutzten Flüssigkeitsthermostaten gegenüber den Dampfthermostaten eine so grosse, dass sie von keinem der auf dem kritischen Gebiet arbeitenden Forscher — selbst nicht von Herrn Young, dessen Arbeiten an erster Stelle stehen — übertroffen worden ist. Das, was Herr Teichner auf S. 606 seiner Abhandlung über die abweichenden Ergebnisse beim Erhitzen im Flüssigkeitsbade oder im Dampfraume erwähnt, bedarf der weitern Prüfung und verdient jedenfalls die allerernsteste Beachtung. Hier ist der Hebel anzusetzen, denn es ist gar nicht unmöglich, dass die geringere Temperaturkonstanz, welche in den fast ausschliesslich benutzten Dampfthermostaten erzielt wurde, den bekannten Dichteausgleich bei der kritischen Temperatur beschleunigt hat. Teichner fand bei seinen Untersuchungen mit Chlorkohlenstoff Dichtedifferenzen bis zu 50%, welche selbst bei grosser Temperaturkonstanz 6° oberhalb der Temperatur von Cagniard de la Tour noch nicht völlig verschwunden waren.

Was nun endlich den Einfluss verunreinigender Gase betrifft, so bin ich gerade auf diesen Punkt in meiner Abhandlung loc. cit. sehr sorgfältig eingegangen[1]). Ich habe ganz insbesondere auf den Umstand

[1]) Vgl. auch Centnerszwer und Zoppi, Diese Zeitschr. **54**, 694 (1906). Diese Autoren kommen gleichfalls zu den „überraschenden“ Ergebnissen, dass beigemengte Luft nur einen unbedeutenden Einfluss auf die kritische Temperatur ausübt.

hingewiesen, dass, wenn man, nachdem der Dichteausgleich oberhalb der kritischen Temperatur herbeigeführt worden ist, das Röhrchen wieder abkühlt, sich bereits oberhalb der Temperatur von Cagniard de la Tour erhebliche Dichteverschiedenheiten wieder einstellen. Diese Entmischung der verschiedenen Phasen oberhalb der kritischen Temperatur kann doch unmöglich auf beigemengte Luft oder Zersetzungsgase zurückgeführt werden.

Ich kann nur jedem empfehlen, welcher über die hier vorliegende Frage ein Urteil gewinnen will, dass derselbe die Versuche nach Teichners Methode wiederholt. Allerdings ist die peinlichste Sorgfalt geboten. Wird hierbei nicht diejenige Temperaturkonstanz erreicht, welche Teichner erlangt hat, so wird man zu Ergebnissen gelangen, welche mit der bekannten Dichtekurve von Young und Mathias im Einklang stehen; erreicht man dagegen jene hohe Temperaturkonstanz, wie dieselbe anscheinend nur im Flüssigkeitsthermostaten erreicht wurde, so wird man erkennen, dass die auf die Vermischung mehrerer Materien deutende Nebelbildung und ebenso die Schlierenbildung unterbleibt oder auf ein Minimum reduziert wird, dass aber stundenlang die beträchtlichsten Dichteverschiedenheiten mehrere Grade oberhalb jener Temperatur beobachtet werden, welche man bisher als die kritische bezeichnet.

Um in wenigen Worten das Ergebnis der Versuche von Teichner zusammenzufassen, so meine ich, dass die Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, nicht die wahre kritische Temperatur ist. Wenn man überhaupt von einer kritischen Temperatur reden darf, so liegt dieselbe nicht unbeträchtlich höher als die Temperatur von Cagniard. Ich möchte mich aber der Ansicht von de Heen anschliessen, dass man an Stelle des Begriffs der kritischen Temperatur den Begriff einer kritischen Temperaturperiode zu setzen hat, die sich über ein bestimmtes Temperaturintervall erstreckt.

Was nun die Hypothesen betrifft, welche zur Deutung dieser Erscheinungen aufgestellt wurden, so möchte ich folgendes bemerken:

De Heen nahm ein Gleichgewicht an zwischen einfachen und Doppelmolekeln; diese Hypothese ist indessen aus den früher angegebenen Gründen nicht aufrecht zu erhalten. Ich habe alsdann hingewiesen auf die Veränderlichkeit von van der Waals Grösse b mit dem Drucke. Auch van der Waals und Guye nehmen diese Veränderlichkeit an. Wenn nun b eine Druckfunktion ist, so folgt, dass im allgemeinen die Gasteilchen (Gasonen) ein wesentlich grösseres Volumen haben müssen, als die Flüssigkeitsteilchen (Fluidonen). Ich habe

versucht, diese Hypothese auch auf die kritischen Erscheinungen anzuwenden. So sehr ich nun auch überzeugt bin, dass Gasonen und Fluidonen unter gewöhnlichen Umständen ein sehr verschiedenes Volumen haben, so verkenne ich doch anderseits nicht, dass die Anwendbarkeit der Hypothese auf den kritischen Zustand zu Bedenken Veranlassung gibt. Jedenfalls lege ich zurzeit auf diese Hypothese, wenn ich dieselbe auch nicht ganz ausser acht lassen möchte, nicht mehr den gleichen Wert, wie in meinen ersten Mitteilungen über jenen Gegenstand.

Ebensowenig kann ich mich aber befreunden mit der von den Herren Travers und Usher empfohlenen Hypothese von Donnan, nach welcher die Nebel auf grössere stoffliche Aggregate zurückzuführen seien.

Am bestechendsten ist wohl die Hypothese von Bakker[1]). Bakker gelangt auf dem Wege der Rechnung zu dem Ergebnisse, dass die Oberflächenschicht, welche unterhalb der kritischen Temperatur nur eine Dicke von molekularen Dimensionen hat, oberhalb derselben eine sehr beträchtliche Ausdehnung erfährt, und man gelangt so zu der durch Teichners und anderer Versuche festgestellten Übergangsschicht, in welcher unendlich viele Phasen miteinander im Gleichgewicht wären. Allerdings basieren die Rechnungen Bakkers auf der Annahme, dass die Wirkungssphäre eines Moleküls wesentlich grösser ist als sein Durchmesser, und diese Annahme erscheint nicht einwandfrei. Trotzdem erscheint mir, wie auch Herrn Teichner, die Hypothese Bakkers diejenige zu sein, welche zurzeit die grösste Beachtung verdient und mit den Ergebnissen von Teichner und mir im Einklang steht.

---

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 616 (1904).

Charlottenburg, Technische Hochschule.

Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel.

VI. Teil. Lösungswärmen.

Von

P. Walden.

(Mit 1 Figur im Text.)

Zwischen den Vorgängen der Auflösung in einem beliebigen Solvens und der Verdampfung besteht bekanntlich eine solche Analogie, dass man die für den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Verdampfungswärme thermodynamisch abgeleitete Formel auch verwenden kann für die Berechnung der Lösungswärme aus der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur. Wenn C die Konzentration der Lösung und q die Lösungswärme bedeutet, wobei die eintretende Wärmemenge positiv gerechnet wird, so haben wir die Gleichung:

$$\frac{dlC}{dT} = \frac{q}{RT^2} = \frac{q}{2T^2}.$$

Diese für Nichtelekrolyte gültige Fundamentalgleichung ist unabhängig und nahezu gleichzeitig von Le Chatelier[1]) und van 't Hoff[2]) aufgestellt worden. Als erste Konsequenz leitete Le Chatelier aus dieser Formel den Satz ab, dass „die Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt für diejenigen Körper, welche bei der Auflösung Wärme absorbieren, und — umgekehrt — abnimmt für solche, welche bei der Auflösung Wärme entwickeln, sowie unverändert bleibt, wenn die Lösungswärme Null ist."

Handelt es sich um Elektrolyte, so wandelt sich nach van 't Hoff die Gleichung um in:

$$\frac{dlC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}.$$

Hierbei wird angenommen, dass der Dissociationsgrad α und damit i sich nicht ändert, was auch für kleinere Temperaturintervalle zutrifft;

---

[1]) Compt. rend. **100**, 50. 441 (1885).

[2]) Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts (1885); vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 53ff.

wenn jedoch i mit der Temperatur veränderlich ist, so muss die Gleichung umgeformt werden[1]) in:

$$\frac{dliC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}. \quad (1a)$$

Die Richtigkeit dieser van't Hoffschen Gleichung ist besonders von Noyes[2]) verteidigt und an einem exakten Versuchsmaterial geprüft worden. Eine andere Formel hat J. J. van Laar[3]) abgeleitet; geht man von verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte aus, so ist die „totale" Lösungswärme L (also die Schmelzwärme, Mischungswärme und Dissociationswärme einbegriffen) pro g-Molekel:

$$L = W_0 + \frac{\alpha}{2-\alpha} \cdot Q,$$

und nicht $L = W_0 + \alpha Q$, wie Rudolphi[4]) ansetzt; hierin bedeutet W_0 die Lösungswärme des undissociierten Salzes und Q die Dissociationswärme. Alsdann gelangt man schliesslich zu folgender Differentialformel:

$$\frac{2}{2-\alpha} \cdot \frac{dlC}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \quad (2)$$

Berücksichtigt man auch hier die Veränderlichkeit des Dissociationsgrades mit der Temperatur, so erhält man nach van Laar[5]) die genauere Formel:

$$\frac{dl[(1-\alpha)C]}{dT} = \frac{L}{RT^2}. \quad (2a)$$

Zieht man nun ein mässig grosses Temperaturintervall in Betracht und nimmt dabei an, dass der Dissociationsgrad α, bzw. i, sowie die Lösungswärme q, bzw. L von der Temperatur unabhängig sind, so ergibt die Integration der Gleichung (1):

$$l\frac{C_2}{C_1} = \frac{q}{2i} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 . T_2}, \text{ oder: } q = \frac{2i\,T_1 . T_2 (lC_2 - lC_1)}{T_2 - T_1} \quad (3) \text{ (van't Hoff)}$$

und aus der Gleichung (2):

$$l\frac{C_2}{C_1} = \frac{L(2-\alpha)}{4} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 . T_2}, \text{ oder: } L = \frac{4\,T_1 . T_2 (lC_2 - lC_1)}{(2-\alpha)(T_2 - T_1)} \quad (4) \text{ (van Laar)}$$

Diese beiden Gleichungen sind einer genauen experimentellen Prüfung unterzogen worden; hierbei hat sich ergeben, dass die gefundene

[1]) J. H. van't Hoff, Diese Zeitschr. **17**, 147. 546 (1895).

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 699 (1898); **28**, 431 (1899); **43**, 513 (1903).

[3]) Diese Zeitschr. **15**, 472 (1894); **17**, 544 (1895); **24**, 608 (1897); **25**, 82. 384 (1898); **27**, 337 (1898); **29**, 159 (1899). Vgl. auch: Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential S. 97 (1906).

[4]) Diese Zeitschr, **17**, 277. 550 (1895).

[5]) Diese Zeitschr. **35**, 13 (1900).

totale Lösungswärme durchweg etwas grösser ist als die nach van Laar berechnete, und etwas kleiner, als nach van 't Hoffs Formel berechnet. Die Substanzen mussten naturgemäss nur wenig löslich sein (also verdünnte Lösungen geben) und zu den Elektrolyten gehören. Es ergab sich in Wasser:

		Lösungswärme		
		gefunden	berechnet nach (3)	berechnet nach (4)
nach Goldschmidt[1])	für Silberacetat	— 4·613	— 4·828	— 4·369 Kal.
	„ Silberpropionat	— 3·980	— 4·155	— 3.789
	„ Silberisobutyrat	— 2·860	— 3·010	— 2·715
	„ *o*-Nitrobenzoesäure	— 7·083	— 7·925	— 7·167
nach Noyes u. Sammet[2])	für Kaliumperchlorat	— 12·130	— 12·846	— 11·878
	„ *o*-Nitrobenzoesäure	— 6·025	— 6·480 (berechn. nach Formel (3a)	

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den nach beiden Formeln berechneten kann als genügend betrachtet werden. Nach van Laar beruhen die Differenzen zum Teil darauf, dass die elektrolytisch ermittelten Dissociationsgrade $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ nicht den tatsächlichen entsprechen, wie sie bei Abwesenheit des Stromes bestehen. Nach Noyes und Sammet ist jedoch $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ ein wahres Mass der Dissociation, und die Abweichung z.B. für *o*-Nitrobenzoesäure ist darauf zurückzuführen, dass die Gleichung $i = 1 + (n-1)\alpha$ nicht genau zutrifft, bzw. die undissociierte Säure mit einem gewissen Bruchteil zu Doppelmolekeln associiert ist. — Für die Zuverlässigkeit des durch die Leitfähigkeit gemessenen Dissociationsgrades in diesen verdünnten (gesättigten) Salzlösungen spricht der Umstand, dass bei Berücksichtigung der Änderung von α mit der Temperatur, bzw. Konzentration, die aus (1a), sowie (2a) durch Integration resultierenden Gleichungen:

$$q = 2 i_m . T_1 . T_2 \left[\frac{lC_2 - lC_1}{T_2 - T_1} + \frac{li_2 - li_1}{T_2 - T_1}\right] \quad (3a)\ (\textit{van't Hoff})$$

und:

$$L_s = 2 . T_1 . T_2 \left[\frac{lC_2 - lC_1}{T_2 - T_1} + \frac{l(1-\alpha_2) - l(1-\alpha_1)}{T_2 - T_1}\right] \quad (4a)\ (\textit{van Laar})$$

zu einer vorzüglichen Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Lösungswärmen führen[3]). Hierbei muss jedoch hervorge-

[1]) Goldschmidt und van Maarseveen, Diese Zeitschr. **25**, 91 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **43**, 513 (1903).

[3]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **28**, 333 (1895). — van Laar, Diese Zeitschr. **35**, 11 (1900).

hoben werden, dass beide erweiterten Gleichungen keineswegs identische Werte ergeben; während van Laar seine Formel als die genauere bezeichnet, ergibt sich an der Hand der mit äusserster Sorgfalt ermittelten Daten von Noyes und Sammet (loc. cit.) für Kaliumperchlorat, dass die van 't Hoffsche Gleichung (3a) den Tatsachen mehr entspricht und ein korrekter thermodynamischer Ausdruck für die Lösungswärme einer dissociierten Substanz ist, und zwar:

Kaliumperchlorat

Lösungswärme:				
gefunden	berechn. nach (3a)	berechn. nach (4a)	berechn. nach (3)	berechn. nach (4)
12·130 Kal.	12·270 Kal.	9·624 Kal.	12·846 Kal.	11·878 Kal.

Wir sind demnach zu dem Schluss berechtigt, dass die einfache Gleichung $PV = iRT$, die als Voraussetzung für die van 't Hoffsche Formel der Lösungswärme dient, tatsächlich für die wässerigen gesättigten Lösungen der Silbersalze, des Kaliumperchlorats und der *o*-Nitrobenzoesäure Geltung besitzt, wobei diese Salze weitgehend dissociiert sind, und dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Lösungswärmen die Berechtigung der Gleichung $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ dartut, also die Berechnung des Dissociationsgrades aus den Leitfähigkeitsmessungen gestattet[1]. —

Die vorstehenden Wechselbeziehungen zwischen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur bei Elektrolyten (Salzen) beziehen sich durchweg auf wässerige Lösungen, — eine Prüfung der van 't Hoffschen Fundamentalgleichung an Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungen liegt dagegen meines Wissens bisher nicht vor. Nachdem ich in den frühern Mitteilungen[2] sowohl die Dissociationsverhältnisse, als auch die Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen in den verschiedenartigen organischen Solvenzien experimentell zu klären versucht und die Anwendung der osmotischen und elektrolytischen Lösungstheorie auch für das Gebiet der nichtwässerigen Lösungen geprüft, ergab sich als nächstliegende offene Frage: Gilt jener

[1]) Weitere Untersuchungen über die Lösungswärme: van Deventer, Diese Zeitschr. **5**, 559 (1890); **9**, 53 (1892). — von Stackelberg, Diese Zeitschr. **20**, 159 (1896); **26**, 533 (1898); **41**, 96 (1902). — Holsbeer, Diese Zeitschr. **39**, 691 (1902). — Varali, Diese Zeitschr. **44**, 509 (1903). — Roozeboom, Diese Zeitschr. **4**, 49 (1889).

[2]) Diese Zeitschr. **46**, 103 (1903); **54**, 129 (1906); **55**, 207. 281. 683 (1906).

Zusammenhang zwischen Lösungswärme und Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur auch für starke Elektrolyte in nichtwässerigen (gesättigten) Lösungen? Im speziellen bestand also die Aufgabe darin, durch Versuche zu entscheiden, ob die van 't Hoffsche Gleichung:

$$\frac{dlC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}, \text{ bzw. } \frac{dliC}{dT} = \frac{q}{2iT^2}$$

für binäre Salze in verschiedenen organischen Lösungsmitteln Geltung besitzt: erstens musste (in qualitativer Hinsicht) der Satz von Le Chatelier geprüft werden, bzw. die Löslichkeit musste mit steigender Temperatur zunehmen, falls der Lösungsvorgang Wärme verbraucht, und umgekehrt; zweitens musste die Lösungswärme zahlenmässig ermittelt und alsdann mit dem aus der van 't Hoffschen Gleichung berechneten Wert q verglichen werden, — beide Grössen sollten übereinstimmen.

Der erste Teil der Untersuchung betraf demnach die experimentelle Bestimmung der „totalen" Lösungswärme. Diese ist nach van Laar[1]) die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine g-Molekel (ein Mol) des festen Salzes „in die gesättigte Lösung zu lösen und teilweise zu dissociieren"; mit dieser numerisch gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegensetzt ist die Präzipitationswärme, — und diese haben Goldschmidt und van Maarseveen (loc. cit.) für die drei Silbersalze ermittelt. In der van 't Hoffschen Gleichung bedeutet q die Wärmemenge, welche absorbiert wird, wenn ein Mol des Salzes in derjenigen Menge des reinen Lösungsmittel gelöst wird, die zur Bildung einer gesättigten Lösung gerade ausreicht; Noyes und Sammet (l. c.) haben bei ihren exakten Messungen diese „totale" oder „integrale" Lösungswärme bestimmt. — In den nachstehenden Untersuchungen habe ich nun ebenfalls diejenige Lösungswärme ermittelt, welche beim Auflösen eines Salzmols bis zur Sättigung des reinen Solvens auftritt; ausserdem wurde noch die sogen. erste Lösungswärme bestimmt, wie sie namentlich von Jul. Thomsen für wässerige Lösungen gemessen worden ist, d. h. die Wärmemenge, welche beim Auflösen einer bestimmten Menge Salz in einer sehr grossen Menge Wasser sich entwickelt: diese Grenzwärme tritt gewöhnlich schon bei 1 Mol Salz auf 200 Mole Wasser auf, indem weitere Verdünnungen keinen kalorischen Effekt haben; schliesslich wurden auch die Lösungswärmen für dazwischen liegende Konzentrationen gemessen. Während die erste Lö-

[1]) Diese Zeitschr. 15, 473 (1894).

sungswärme für die Prüfung des „Satzes von Le Chatelier" herangezogen wurde, diente die Lösungswärme beim Sättigungszustand zur quantitativen Prüfung der Gleichung von van't Hoff.

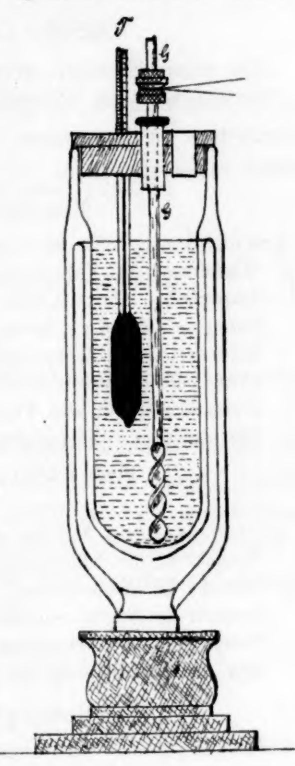
Die Lösungwärmen wurden an den drei Salzen: Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$, und Jodkalium, KJ, ermittelt; zur Kontrolle wurde noch Bromkalium und Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, in Wasser untersucht. Die Messungen betrafen folgende Lösungsmittel: 1: Methylalkohol, CH_3OH; 2. Äthylalkohol, C_2H_5OH; 3. Aceton, CH_3COCH_3; 4. Salicylaldehyd, $C_6H_4{<}^{OH}_{COH}$; 5. Acetonitril, CH_3CN; 6. Propionitril, C_2H_5CN; 7. Nitromethan, CH_3NO_2; ferner 8. Wasser, H_2O.

Um zu den Lösungswärmen zu gelangen, mussten die spezifischen Wärmen der betreffenden Lösungsmittel, bzw. Lösungen zur Disposition stehen. Da nun für die in Rede stehenden reinen Solvenzien zum Teil sehr stark voneinander abweichende oder überhaupt keine spezifischen Wärmen vorliegen, da ferner über die spezifischen Wärmen der genannten Salzlösungen in den tabellierten organischen Solvenzien direkte Aufklärung notwendig war, und da es galt, sämtliche thermochemischen Daten unter den gleichen Versuchsbedingungen zu bestimmen, um sie hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit direkt vergleichbar zu machen, so wurden sowohl für die reinen Solvenzien, als auch für die entsprechenden mehr oder weniger konzentrierten Salzlösungen bei derselben Temperatur und mit demselben Apparat auch die spezifischen Wärmen ermittelt.

Das Kalorimeter musste eine von der gewöhnlichen abweichende Grösse und Einrichtung annehmen. Die Natur der Lösungsmittel, d. h. ihre Kostbarkeit, Flüchtigkeit, Reindarstellung u. a. verbot von vornherein die Verwendung grosser Mengen des Solvens. Die Dimensionen des Kalorimeters mussten daher sehr erheblich reduziert werden, ohne dass die Temperaturmessungen wegen ihrer Kleinheit und der Wärmeverluste zu sehr betroffen wären. Ein solches kleines Kalorimeter liess sich mit Hilfe eines Weinholdschen Vakuumzylinders mit vierfacher Wandung konstruieren (siehe Figur).

Mit Hilfe eines starken Korkstopfens wurde ein guter Verschluss des Zylinders hergestellt; in dem Stopfen war ein (Baudinsches) Thermometer T befestigt, mit dessen Hilfe die Temperaturänderungen auf $0{\cdot}005^0$ genau abgelesen wurden. Der Inhalt des Vakuumzylinders konnte mittels eines Glasrührers G, welcher automatisch durch eine kleine Wasserturbine in Rotation erhalten wurde, gut durchgemischt werden.

Das Einbringen der Substanz geschah durch eine im Stopfen befindliche Öffnung, die gewöhnlich verschlossen gehalten wurde. Bei eingesenktem Thermometer und Glasrührer fasste das Kalorimeter bis zur gestrichelten Linie etwa 100 ccm Flüssigkeit. Die Salze, deren Lösungswärmen bestimmt werden sollten, waren vorher feinstens pulverisiert und gesiebt worden; infolgedessen vollzog sich die Auflösung unter gleichzeitiger intensiver Durchmischung mittels des Rührers, innerhalb weniger Sekunden, bzw. Minuten. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme der reinen Lösungsmittel und der Lösungen wurde reines Zink benutzt; als dessen spezifische Wärme wurde der von Naccari bei 18° ermittelte Wert 0·0915 eingesetzt. — Da die Temperaturänderungen meist sehr rasch abliefen, so wurde zur Ermittlung der theoretischen Temperaturänderung ein graphisches Verfahren[1]) eingeschlagen; im andern Falle wurden die Temperaturverluste, bzw. Gewinne infolge des Wärmeaustausches zwischen Kalorimeter und seiner Umgebung rechnerisch ermittelt.



Die Bestimmung der spezifischen Wärmen.

Für die Bestimmung der spezifischen Wärmen kamen sowohl reine Solvenzien, als auch Salzlösungen in Betracht. Die organischen Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt. Zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren wurden sie mit Ätzkalk (bei den Alkoholen angewandt), geglühter Pottasche (Aceton und Nitromethan), bzw. Phosphorsäureanhydrid (Nitrile) behandelt. Kurz vor dem Gebrauch wurden die Substanzen destilliert und vom Vor- und Nachlauf befreit. Die Berechnung der spezifischen Wärme der Solvenzien mit Hilfe der korrigierten Anfangs- und Endtemperatur geschah nach der bekannten einfachen Gleichung; bei der Ableitung der spezifischen Wärme der Lösungen habe ich die

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, S. 200 (1902).

Annahme gemacht, dass die Wärmekapazität der Lösung gleich sei der einer gleichen Gewichtsmenge Lösungsmittel.

Tabelle 1. Aceton, CH_3COCH_3.

Um einen Einblick in die Mengenverhältnisse und die auftretenden Wärmetönungen zu gestatten und zugleich die Brauchbarkeit des Kalorimeters zu illustrieren, seien die für Aceton erhaltenen Daten ausführlich wiedergegeben.

Messungen im Frühjahr 1904.

1. Acetonlösung: 200 Mole Aceton und 1 Mol Jodkalium.
   Wasserwert des Kalorimeters = 9·31.
   Angewandte Menge Aceton = 75·34 g, *KJ* = 1·076 g, Gewicht der Acetonlösung = 76·416 g. Extrapolierte Temperatur der Acetonlösung = 18·410°. Hineingebrachte Zinkmenge = 14·40 g; die Anfangstemperatur des Zinks = 99·86°, die extrapolierte Temperatur der Acetonlösung nach der Zugabe des Zinks = 20·565°, also Temperaturzuwachs = (20·565 — 18·410) = 2·155°. Die spezifische Wärme der Acetonlösung beträgt demnach:

$$c_1 = \frac{14{\cdot}40 \,.\, 0{\cdot}0915 \,.\, (99{\cdot}860 - 20{\cdot}565^\circ) - 9{\cdot}31 \,.\, 2{\cdot}155^\circ}{76{\cdot}416 \,.\, 2{\cdot}155} = \mathbf{0{\cdot}513}.$$

2. Acetonlösung: 1 Mol *KJ* auf 200 Mole Aceton.
   Wasserwert des Kalorimeters = 9·31.
   Gewicht der Acetonlösung = 79·73 g. Temperatur = 18·306°.
   Gewicht des Zinks = 14·40 g, Temperatur = 99·86°.
   Temperatur der Acetonlösung nach der Erwärmung durch das Zink = 20·390°, also Δt = (20·390 — 18·306°) = 2·084°. Demnach c_2 = **0·513.**

Messungen im Frühjahr 1906.

3. Reines Aceton. Wasserwert des Kalorimeters = 13·0.
   Gewicht des Acetons = 86·43 g, Temperatur = 16·875°.
   Gewicht des auf 100° erwärmten Zinks = 7·53 g.
   Extrapolierte Temperatur des Acetons nach der Wärmeabge des Zinks = 17·860°, also ist Δt = 0·985°. Hieraus resultiert die spezifische Wärme:

$$c_3 = \frac{7{\cdot}53 \,.\, 0{\cdot}0915 \,.\, 82{\cdot}14^\circ - 13{\cdot}0 \,.\, 0{\cdot}985^\circ}{86{\cdot}34 \,.\, 0{\cdot}985^\circ} = 0{\cdot}515.$$

4. Reines Aceton. Wasserwert des Kalorimeters = 13·0.
   Gewicht des Acetons = 88·02 g, Temperatur = 17·105°.
   Gewicht des auf 100·0° erwärmten Zinks = 7·53 g.
   Nach erfolgtem Wärmeaustausch zwischen Zink und Aceton betrug die Temperatur = 18·065°, demnach Δt = 0·960°. Hieraus ergibt sich:

$$c_4 = \frac{7{\cdot}53 \,.\, 0{\cdot}0915 \,.\, (100{\cdot}0 - 18{\cdot}065^\circ) - 13{\cdot}0 \,.\, 0{\cdot}960^\circ}{88{\cdot}02 \,.\, 0{\cdot}960^\circ} = \mathbf{0{\cdot}520}.$$

Für die spezifische Wärme des Acetons, bzw. der sehr verdünnten Acetonlösung erhalten wir daher als Mittelwert:

$$c_{17\cdot 20^\circ} = \frac{0{\cdot}513 + 0{\cdot}513 + 0{\cdot}515 + 0{\cdot}520}{4} = \mathbf{0{\cdot}515}.$$

Nach Regnault beträgt $c_{20} = 0.522$, nach Kopp $c_{20} = 0.522$, nach Reis $c_{20} = 0.547$, nach Timofejew (1905) $c_{20} = 0.529$ [1]).

Tabelle 2. **Methylalkohol,** CH_3OH.

1. Methylalkohol: 200 Mole auf 1 Mol Jodkalium.
Wasserwert des Kalorimeters = 9·31; Gewichtsmenge der alkohol. Lösung = 83·40 g. c_{20} = **0·598**.

2. 200 Mole Methylalkohol auf 1 Mol Jodkalium.
Wasserwert = 9·31; Gewichtsmenge der Flüssigkeit = 84·20 g.
c_{19} = **0·603**.

3. 800 Mole Methylalkohol auf 1 Mol $(C_3H_7)_4NJ$.
Wasserwert = 9·31; Gewichtsmenge der Flüssigkeit = 79·64 g.
c_{20} = **0·604**.

4. Reiner Methylalkohol. Wasserwert = 9·31.
Gewichtsmenge des Alkohols = 73·28 g, $\Delta = 1.545°$, Endtemperatur = 18·650°.
c_{18} = **0·605**.

Für die spezifische Wärme des reinen Methylalkohols liegen sehr zahlreiche Messungen vor: die Werte schwanken zwischen $c_{20} = 0.568$ (Andrews) und $c_{20} = 0.624$ (Kopp) bis 0·626 (Favre und Silbermann); dazwischen liegen die Werte $c_{20} = 0.605$ (Regnault) und $c_{20} = 0.600$ (Timofejew 1905). Die obigen für sehr verdünnte Lösungen resultierenden Daten liefern als Mittelwert:

$$c_{19} = \frac{0.598 + 0.603 + 0.604 + 0.605}{4} = \mathbf{0.603},$$

welcher mit den letztgenannten befriedigend übereinstimmt.

Tabelle 3. **Äthylalkohol,** C_2H_5OH.

1. Reiner Äthylalkohol.
Wasserwert = 9·20. Gewichtsmenge = 79·5 g. Temperatur = 20·9°.
c_{21} = **0·574**.

2. Alkohol + Tetrapropylammoniumjodid. 400 Mole auf 1 Mol.
Wasserwert = 9·31. Gewichtsmenge der Lösung = 81·8 g. Temperatur = 18·8°. c_{19} = **0·577**.

3. Alkohol + Jodkalium. 300 Mole auf 1 Mol.
Wasserwert = 13·0. Gewichtsmenge der Lösung = 88·0 g.
c_{16} = **0·579**.

4. Alkohol + Jodkalium. 600 Mole auf 1 Mol.
Wasserwert = 13·0. Gewichtsmenge der Lösung = 88·30 g.
c_{18} = **0·578**.

[1]) Die frühern Daten über die spezifischen Wärmen des Acetons, Methyl- und Äthylalkohols finden sich zusammengestellt in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 399 ff. (1905).

Als Mittelwert für diese äusserst verdünnten Lösungen, sowie für den reinen Alkohol ergibt sich:

$$c_{16.21} = \frac{0.574 + 0.577 + 0.579 + 0.578}{4} = \mathbf{0.577}.$$

Es sei erwähnt, dass die in der Literatur vorliegenden Daten sehr zahlreich und schwankend sind; die geringsten Werte sind $c_{20} = 0.517$ (Hirn) und 0.541 (Andrews), der höchste Wert $c_{20} = 0.648$ (Jamin und Amaury). Die zwischenliegenden Werte sind: $c_{20} = 0.581$ (Kopp), 0.583 (Bussy und Buignet), 0.581 (Reis), sowie 0.568 (Cohen und Strengers[1]), 0.578, bzw. 0.593 (Timofejew[2])). Die jüngsten Daten stimmen mit meinem Mittelwert genügend überein.

Tabelle 4. **Salicylaldehyd.** $C_6H_4<^{OH}_{COH}$.

1. Reines Salicylaldehyd. Wasserwert = 9.31.
   Gewichtsmenge des Aldehyds = 114.31 g. Temperaturerhöhung Δt = 1.955°.
   Spezifische Wärme c_{18} = **0.382**.
2. Reines Aldehyd. Wasserwert = 9.31.
   Gewichtsmenge des Aldehyds = 120.33 g; Wärmezunahme = 1.938°.
   c_{18} = **0.382**.

Mittelwert = **0.382.**

Tabelle 5. **Formamid,** $HCONH_2$.

Das Formamid war im Vakuum (20 mm Druck) bei 116° frisch abdestilliert worden.
Wasserwert = 13.0. Gewichtsmenge des Formamids = 138.70.
c_{19} = **0.551.**

Tabelle 6. **Acetonitril,** CH_3CN.

1. Reines Acetonitril (1906).
   Gewichtsmenge desselben = 85.42 g. Temperaturzunahme = (17.285—16.305°) = 0.980°. c_{17} = **0.526.**
2. Reines Acetonitril (1906).
   Gewichtsmenge desselben = 84.87 g. Δt = (17.055—16.040°) = 1.015°.
   c_{17} = **0.511.**
3. Reines Acetonitril (1904).
   Gewichtsmenge desselben = 80.03 g. Δt = (19.030—16.967°) = 2.063°.
   c_{19} = **0.517.**
4. Acetonitrillösung. 200 Mole Acetonitril auf 1 Mol *KJ* (1906).
   Gewichtsmenge der Flüssigkeit = 88.75 g. Temperaturzunahme Δt = (16.985 bis 16.610°) = 0.975°. c_{17} = **0.519.**

Hieraus ergibt sich als Mittelwert für 17—19°: c = **0.518**.

---

[1]) Diese Zeitschr. **52**, 155 (1905).

[2]) Über die Bildungswärme in nichtwässerigen Gemischen (russisch) S. 51 (1905); vergl. auch Chem. Centralbl. 1905, II, 429.

Für Acetonitril liegt eine Untersuchung von Luginin[1]) vor, zwischen 20·7 und 76·4° ergab sich die spezifische Wärme = 0·5408.

Tabelle 7. **Propionitril**, C_2H_5CN.

Bei der Bestimmung der spezifischen Wärme des Propionitrils scheinen gewisse Verunreinigungen, sowie das „Alter" des Präparats eine starke Beeinflussung auszuüben. So wurden für diese Verbindung 1904 Werte erhalten, die erheblich differierten von den **1906** an neuen Präparaten gefundenen, und zwar: $c_{18-20} = 0·551$, bzw. $c_{17·5-19.5} = 0·564$. Dabei ergab sich, dass auch das Lösungsvermögen dieses alten Präparates abwich, bzw. grösser war, als das für frisch über Phosphorpentoxyd destillierte Proben. Regnault hat seinerzeit (1862) für Propionitril ermittelt $c_{30} = 0·5847$.

Die Wiederholung der Messungen ergab folgende Daten:

a. Reines Propionitril.
Gewichtsmenge desselben = 78·78 g; Temperaturzeichen Δt = (15·588 — 14·820° = 0·768° c_{16} = **0·507**.

b. Reines Propionitril.
Gewichtsmenge = 80·00 g. Δt = (14·855—13·920°) = 0·935°.
c_{15} = **0·496**.

c. Reines Propionitril.
Gewichtsmenge = 79·65 g. Δt = (13·570—12·603°) = 0·967°.
c_{14} = **0·500**.

d. Reines Propionitril.
Gewichtsmenge = 81·30 g. Δt = 17·050—16·160°) = 0·890°.
c_{17} = **0·517**.

e. Lösung. 66 Mole Propionitril auf 1 Mol $N(C_3H_7)_4J$.
Gewichtsmenge der Lösung = 87·87 g. Δt = (16·170—15·540°) = 0·630°.
Demnach c_{16} = **0·517**.

f. Lösung. 60 Mole Propionitril auf 1 Mol $N(C_3H_7)_4J$.
Gewichtsmenge der Lösung = 88·25 g. Δt = (17·040—16·180°) = 0·860°.
Demnach c_{17} = **0·515**.

Als Mittelwert für das reine Propionitril ergibt sich also c_{14-17} = **0·505**, während für die gesättigte Salzlösung $c_{17} = 0·516$ beträgt.

Die spezifische Wärme des Propionitrils ist auch von Luginin[2]) gemessen worden, zwischen $t = 19—95°$ betrug $c = 0·538$.

Tabelle 8. **Nitromethan**, CH_3NO_2.

1. Lösung. 400 Mole Nitromethan auf 1 Mol $N(C_3H_7)_4J$ (1904).
Gewichtsmenge der Lösung = 119·28 g. Temperaturzunahme Δt = (19·195° — 17·380°) = 1·815°. Demnach c_{19} = **0·408**.

---

[1]) Compt. rend. **128**, 396 (1899).

[2]) Arch. sc. phys. et nat. (4) **9**, 5 (1900).

2. Lösung. 124 Mole Nitromethan auf 1 Mol $N(C_2H_5)_4J$ (1906).
Gewichtsmenge der Lösung = 118·51 g. Δt = (14·935—14·200°) = 0·735°.
Hieraus c_{15} = **0·417**.

3. Reines Nitromethan (1906).
Gewichtsmenge desselben = 114·35 g; Δt = (16·440—15·485°) = 0·955°.
Hieraus c_{16} = **0·412**.

Als Mittelwert ergibt sich für das Nitromethan, sowie für die fraglichen Lösungen: c_{15-19} = **0·412**.

Eine ältere Angabe über die spezifische Wärme des Nitromethans verdanken wir Berthelot[1], der zwischen 23 und 80° den Wert c = 0·471 ermittelte.

Tabelle 9. **Nitrobenzol**, $C_6H_5NO_2$.

a. Reines Nitrobenzol, zweimal im Vakuum destilliert (1904).
Gewichtsmenge = 159·54 g. Temperaturzunahme = (20·220—18·205°) = 2·015°.
Hieraus c_{20} = **0·384**.

b. Reines Nitrobenzol (1904).
Gewichtsmenge = 126·80 g. Δt = (19·885—17·945°) = 1·940°.
Hieraus c_{20} = **0·388**.

Als Mittelwert resultiert für Nitrobenzol c_{20} = **0·386**.

Regnault bestimmte die spezifische Wärme des Nitrobenzols zu c_{15-20} = 0·3299; Luginin[2]) fand den Wert c = 0·396 (für 20° bis 199°); Timofejew[3]) (1905) c_{20} = 0·358; Schlamp[4]) gibt den Wert c_{93} = 0·4023.

Es sind demnach für folgende reine Lösungsmittel (bzw. verdünnte Salzlösungen) die spezifischen Wärmen ermittelt worden:

Lösungsmittel	Temperatur	Mittelwert der spez. Wärme
Methylalkohol, CH_3OH (Tabelle 2)	18 bis 20°	0·603
Äthylalkohol. C_2H_5OH (Tabelle 3)	16 bis 21°	0·577
Aceton, CH_3COCH_3 (Tabelle 1)	17 bis 20°	0·515
Salicylaldehyd, $C_6H_4<^{OH}_{CHO}$ (Tabelle 4)	18°	0·382
Formamid, $HCONH_2$ (Tabelle 5)	19°	0·551
Acetonitril, CH_3CN (Tabelle 6)	17 bis 19°	0·518
Propionitril (Cyanäthyl), C_2H_5CN (Tabelle 7)	14 bis 17°	0·505 (0·516)
Nitromethan, CH_3NO_2 (Tabelle 8)	15 bis 19°	0·412
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$ (Tabelle 9)	20°	0·386

[1]) Bull. soc. chim. (3) **11**, 868 (1894).
[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **27**, 105 (1902).
[3]) Loc. cit. S. 60 (1905).
[4]) Diese Zeitschr. **17**, 747 (1895).

Die vorstehend tabellierten spezifischen Wärmen sind nun für die unten folgenden Messungen der Lösungswärmen benutzt worden. Diese Anwendung erschien durchaus zulässig, da die untersuchten Salzlösungen, selbst in dem Falle, wo der Sättigungsgrad nahezu erreicht war, grosse Verdünnungen repräsentierten, für welche durch die direkten Bestimmungen ein befriedigendes Zusammenfallen der spezifischen Wärmen mit den an den reinen Lösungsmitteln ermittelten c-Werten konstatiert werden konnten.

Die Bestimmung der Lösungswärmen.

Die molekulare Lösungswärme L ergibt sich aus der Gleichung:

$$L = \frac{M}{p}[(P+p)c + W](\tau - t).$$

Hierin bedeuten:

W = Wasserwert des Kalorimeters [= 9·31 (1904), bzw. 13·0 (1906)],
P = Gewichtsmenge des im Kalorimeter befindlichen Lösungsmittels,
t = die Anfangstemperatur,
p = Gewichtsmenge des in P gelösten Salzes,
$(P+p)$ = Gewicht der resultierenden Lösung,
τ = die nach der Auflösung resultierende Endtemperatur,
$(\tau - t)$ = die erzeugte, bzw. verbrauchte Wärmemenge,
M = Molekulargewicht des aufgelösten Salzes,
c = die spezifische Wärme der Lösung, bzw. des Lösungsmittels.

A. Lösungswärme in Wasser, $H_2O = 18$.

Teils um zu prüfen, welche Genauigkeit beim Arbeiten mit unserm kleinen Kalorimeter sich erzielen lässt, teils aber um an einigen Salzen erstmalig die Messungen auszuführen, wurden die Lösungswärmen einerseits für Jodkalium, KJ, und Bromkalium, KBr, anderseits für Tetraäthyl-, Tetrapropyl- und Tetramethylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, bzw. $N(C_3H_7)_4J$, bzw. $N(CH_3)_4J$ bestimmt.

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangstemperatur t	Endtemperatur τ	Wärmetönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungswärme L in Kalorien	Im Mittel
Tabelle 10. Wasser + KJ ($M = 166·0$).								
9·31	111·60	5·145	1 : 200	18·993°	17·728°	— 1·265°	— 5145	— 5150
9·31	114·17	5·270	1 : 200	19·967	18·697	— 1·270	— 5156	

J. Thomsen[1]) hat für Jodkalium (1 Mol auf 200 Mole Wasser) bei ca. 18° gefunden: — 5112, bzw. — 5108 Kalorien.

[1]) Thermochemische Untersuchungen **3**, 184 (1883).

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangs-temperatur t	End-temperatur τ	Wärme-tönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungs-wärme L in Kalorien	Im Mittel

Tabelle 11. Wasser + KBr ($M = 119{\cdot}0$).

13·0	109·95	3·250	1 : 200	17·760°	16·660°	— 1·100°	— 5083	— 5096
13·0	110·23	3·300	1 : 200	17·700	16·580	— 1·120	— 5110	

Nach J. Thomsen beträgt L für Bromkalium bei ca. 18° (1 Mol auf ca. 200 Mole H_2O): — 5087, bzw. — 5065 Kalorien. Beide Salze ergeben daher Lösungswärmen, welche mit den klassischen Werten Thomsens gut übereinstimmen und damit die Brauchbarkeit unseres Kalorimeters dartun.

Tabelle 12. Wasser + $N(C_2H_5)_4J$ ($M = 257{\cdot}1$).

9·31	103·25	1·8440	1 : 800	18·271°	17·869°	— 0·402°	— 6412	— 6352
9·31	95·93	1·7100	1 : 800	18·041	17·650	— 0·391	— 6291	

Tabelle 13. Wasser + $N(C_3H_7)_4J$ ($M = 313{\cdot}17$).

9·31	99·38	1·0845	1 : 1600	18·279°	18·214°	— 0·065°	— 2060	— 2011
9·31	99·05	2·1510	1 : 800	18·020	17·898	— 0·122	— 1963	

Tabelle 14. Wasser + $N(CH_3)_4J$ ($M = 201{\cdot}01$).

10·88	500·00	12·502	1 : 440	21·210°	20·002°	— 1·208°	— 10165	— 10165
10·88	500·00	21·813	1 : 250	21·107	19·048	— 2·059	— 10108	— 10108

B. Lösungswärmen in Methylalkohol, CH_3OH, $M = 32$.

In Methylalkohol wurden die Lösungswärmen von Jodkalium, Tetraäthylammoniumjodid und Tetrapropylammoniumjodid ermittelt.

Tabelle 15. Methylalkohol + KJ ($M = 166{\cdot}0$).

9·31	81·26	2·105	1 : 200	18·475°	18·315°	— 0·160°	— 752	— 752

Tabelle 16. Methylalkohol + $N(C_3H_7)_4J$ ($M = 313{\cdot}2$).

9·31	78·68	0·961	1 : 800	18·340°	18·000°	— 0·340°	— 6353	— 6222
9·31	81·50	0·996	1 : 800	18·459	18·131	— 0·328	— 6090	

Tabelle 17. Methylalkohol + $N(C_2H_5)_4J$ ($M = 257{\cdot}1$).

9·31	83·60	0·8385	1 : 800	17·448°	17·000°	— 0·448°	— 8286	— 8286
13·0	80·00	3·601	1 : 179	15·200	13·350	— 1·850	— 8378	— 8378
13·0	79·60	4·952	1 : 128	15·721	13·160	— 2·560	— 8507	— 8507

C. Lösungswärmen in Äthylalkohol, C_2H_5OH, $M = 46{\cdot}06$.

In äthylalkoholischer Lösung wurden untersucht Tetrapropylammoniumjodid und Jodkalium.

Tabelle 18. C_2H_5OH + $N(C_3H_7)_4J$ ($M = 313{\cdot}2$).

9·31	80·47	1·3682	1 : 400	17·420°	16·918°	— 0·502°	— 6497	— 6536
9·31	80·47	1·360	1 : 400	17·278	16·770	— 0·508	— 6575	

Tabelle 19. $C_2H_5OH + KJ$ ($M = 166{\cdot}0$).

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangstemperatur t	Endtemperatur τ	Wärmetönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungswärme L in Kalorien	Im Mittel
9·31	80·22	1·4452	1 : 200	17·645°	17·305°	— 0·340°	— 2204	— 2204
13·0	86·90	1·147	1 : 273	17·740	17·510	— 0·230	— 2124	— 2140
13·0	86·90	1·105	1 : 284	15·140	14·915	— 0·225	— 2156	
9·31	79·98	0·7206	1 : 400	17·143	16·976	— 0·167	— 1994	— 1994
13·0	86·78	0·533	1 : 566	17·600	17·520	— 0·080	— 1521	— 1537
13·0	84·10	0·496	1 : 612	18·500	18·425	— 0·075	— 1552	

D. Lösungswärmen in Salicylaldehyd, $C_6H_4{<}{}^{OH}_{CHO}$, $M = 122{\cdot}06$.

Tabelle 20. Salicylaldehyd + Tetraäthylammoniumjodid ($M = 257{\cdot}1$).

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangstemperatur t	Endtemperatur τ	Wärmetönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungswärme L in Kalorien	Im Mittel
9·31	121·01	2·550	1 : 100	17·290°	16·819°	— 0·471°	— 2684	— 2595
9·31	120·23	2·532	1 : 100	16·475	16·036	— 0·439	— 2506	

Tabelle 21. Salicylaldehyd + Tetrapropylammoniumjodid ($M = 313{\cdot}2$).

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangstemperatur t	Endtemperatur τ	Wärmetönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungswärme L in Kalorien	Im Mittel
9·31	108·68	2·790	1 : 100	16·283°	16·168°	— 0·115°	— 671	— 671

E. Lösungswärmen in Aceton, CH_3COCH_3, $M = 58{\cdot}06$.

Im Gegensatz zu den vorigen Lösungsmitteln, in welchen die Auflösung der betreffenden Salze unter Wärmeaufnahme sich vollzieht, tritt in Aceton je nach der Natur des Salzes bald eine negative, bald eine positive Lösungswärme auf. Untersucht wurden die beiden Jodide KJ und $N(C_3H_7)_4J$.

Tabelle 22. Aceton + Jodkalium, KJ (M 166·0).

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangstemperatur t	Endtemperatur τ	Wärmetönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungswärme L in Kalorien	Im Mittel
13·0	87·70	1·400	1 : 179	15·580°	16·160°	+ 0·580°	+ 4050	+ 4079
13·0	86·60	1·391	1 : 178	15·760	16·350	+ 0·590	+ 4108	
9·31	75·34	1·076	1 : 200	17·907	18·560	+ 0·553	+ 4153	+ 4188
9·31	79·23	1·132	1 : 200	19·182	19·750	+ 0·568	+ 4223	
13·0	86·95	0·600	1 : 411	15·700	15·975	+ 0·275	+ 4420	+ 4420

Tabelle 23. Aceton + Tetrapropylammoniumjodid, $N(C_3H_7)_4J$, $M = 313{\cdot}2$.

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangstemperatur t	Endtemperatur τ	Wärmetönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungswärme L in Kalorien	Im Mittel
13·0	78·50	3·451	1 : 123	23·580°	22·995°	— 0·585°	— 2932	— 2938
13·0	77·95	3·080	1 : 137	18·160	17·626	— 0·534	— 2944	
13·0	78·49	2·104	1 : 203	23·762	23·430	— 0·332	— 2700	— 2700
13·0	78·50	1·200	1 : 353	23·860	23·680	— 0·180	— 2540	— 2540

F. Lösungswärmen in Acetonitril ($CH_3CN = 41{\cdot}07$).

Untersucht wurden die drei Salze Jodkalium, Tetrapropylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumjodid. Wie in Aceton, tritt auch hier die Auflösung — je nach dem Jodid — bald mit Wärmeverbrauch, bald mit Wärmeabgabe ein.

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangs-temperatur t	End-temperatur τ	Wärme-tönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungs-wärme L in Kalorien	Im Mittel

Tabelle 24. Acetonitril + KJ ($M = 166{\cdot}0$).

13·0	81·10	1·729	1 : 189	15·340°	15·790°	+ 0·450°	+ 2409	+ 2409
9·31	83·64	1·692	1 : 200	16·532	17·003	+ 0·471	+ 2473	+ 2522
9·31	81·57	1·658	1 : 200	16·183	16·677	+ 0·494	+ 2572	
13·0	84·95	0·727	1 : 472	16·765	16·975	+ 0·210	+ 2751	+ 2737
13·0	87·27	0·732	1 : 482	16·870	17·075	+ 0·205	+ 2723	

Tabelle 25. Acetonitril + $N(C_3H_7)_4J$ ($M = 313{\cdot}2$).

9·31	81·91	1·600	1 : 400	17·791°	17·490°	— 0·301°	— 3097	— 3170
9·31	80·13	1·530	1 : 400	17·653	17·346	— 0·307	— 3243	

Tabelle 26. Acetonitril + $N(C_2H_5)_4J$ ($M = 257{\cdot}1$).

13·0	80·95	3·051	1 : 166	15·740°	14·820°	— 0·920°	— 4382	— 4286
13·0	84·10	2·960	1 : 180	16·665	15·835	— 0·830	— 4190	
13·0	79·40	1·480	1 : 335	14·695	14·265	— 0·430	— 4100	— 4100

G. Lösungswärmen in Propionitril, C_2H_5CN; $M = 55{\cdot}05$.

Zur thermochemischen Untersuchung wurden herangezogen: Tetrapropylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumjodid, ersteres liess sich in grössern Konzentrationen studieren, dagegen gestatteten die Löslichkeitsverhältnisse des zweiten Salzes nur die Herstellung sehr verdünnter Lösungen. Infolgedessen sind die Wärmetönungen beim Auflösen von $N(C_2H_5)_4J$ sehr gering und die Lösungswärmen etwas unsicher.

Tabelle 27. Propionitril + $N(C_3H_7)_4J$ ($M = 313{\cdot}2$).

13·0	80·87	7·000	1 : 66	16·790°	15·410°	— 1·380°	— 3602	— 3593
13·0	80·60	7·650	1 : 60	17·455	15·960	— 1·495	— 3583	

Spezifische Wärme = 0·516 gesetzt[1]).

Tabelle 28. Propionitril + $N(C_2H_5)_4J$ ($M = 257{\cdot}1$).

13·0	79·98	0·731	1 : 510	13·315°	13·060°	— 0·255°	— 4825	
13·0	79·80	0·770	1 : 485	13·286	13·030	— 0·256	— 4589	

Spezifische Wärme = 0·505 gesetzt.

H. Lösungswärmen in Nitromethan, CH_3NO_2; $M = 61{\cdot}03$.

Der Messung wurden unterworfen: Tetrapropyl- und Tetraäthylammoniumjodid.

Tabelle 29. Nitromethan + $N(C_3H_7)_4J$ ($M = 313{\cdot}2$).

9·31	117·77	1·511	1 : 400	17·550°	17·251°	— 0·299°	— 3623	— 3687
9·31	95·40	1·224	1 : 400	16·942	16·644	— 0·298	— 3751	

[1]) Wenn wir für diese Lösungen ebenfalls die spezifische Wärme des reinen Propionitrils = 0·505 einsetzten, so erhalten wir für die tabellierten Lösungswärmen: 3542, bzw. 3518, im Mittel 3530 (statt 3593).

W	P	p	Molekulares Verhältnis	Anfangstemperatur t	Endtemperatur τ	Wärmetönung $(\tau - t)$	Molekulare Lösungswärme L	Im Mittel
Tabelle 30. Nitromethan + $N(C_2H_5)_4J$ ($M = 257 \cdot 1$).								
13·0	113·62	4·021	1 : 119	15·213°	14·060°	— 1·153°	— 4576	— 4530
13·0	114·60	3·911	1 : 124	14·960	13·867	— 1·093	— 4484	
13·0	113·70	1·762	1 : 272	15·340	14·850	— 0·490	— 4337	— 4337
9·31	112·75	1·188	1 : 400	16·916	16·574	— 0·342	— 4163	— 4245
9·31	99·86	1·052	1 : 400	16·895	16·547	— 0·348	— 4327	

Prüfung des Satzes von Le Chatelier.

An der Hand des tabellierten Beobachtungsmaterials über die Lösungswärmen der Jodide MeJ in acht Solvenzien können wir nunmehr die Beantwortung der eingangs gestellten Fragen durchführen. Als erste Konsequenz der Fundamentalgleichung $\frac{dlC}{dT} = \frac{q}{RT^2}$ ergab sich der sogen. Satz von Le Chatelier, dass die Änderung der Löslichkeit C mit der Temperatur T, also $\frac{dlC}{dT}$ dem Vorzeichen nach durch die Lösungswärme q bestimmt wird. Zwecks Prüfung dieser allgemeinen Folgerung an den nichtwässerigen Lösungen von Elektrolyten wollen wir in der nachstehenden Zusammenstellung einerseits die Lösungswärmen L für die konzentriertesten Lösungen, anderseits die früher[1]) ermittelten Temperaturkoeffizienten t_c der Löslichkeit (zwischen 0 und 25°) miteinander vergleichen.

Lösungswärmen und Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit.

Lösungsmittel	Gelöste Salze							
	KJ		$N(CH_3)_4J$		$N(C_2H_5)_4J$		$N(C_3H_7)_4J$	
	Lösungswärme L	Temp.-Koeff. der Löslichkeit t_c	L	t_c	L	t_c	L	t_c
Wasser	— 5150	+ 0·0037	— 10108	+ 0·07	— 6352	+ 0·048	— 2011	ca. 0·012
Methylalkohol	— 752	+ 0·0078	—	—	— 8507	+ 0·071	— 6222	+ 0·015
Äthylalkohol	— 2204	+ 0·011	—	—	—	—	— 6536	+ 0·082
Salicylaldehyd	—	—	—	—	— 2595	—	— 671	—
Aceton	+ 4079	— 0·027	—	—	—	—	— 2938	+ 0·018
Acetonitril	+ 2409	— 0·0066	—	—	— 4286	+ 0·023	— 3170	+ 0·017
Propionitril	—	— 0·0064	—	—	— 4707	+ 0·028	— 3620	+ 0·023
Nitromethan	—	— 0·0019	—	—	— 4530	+ 0·024	— 3687	+ 0·020

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **55**, 702. 711. 717 (1906); vgl. auch die nachstehenden Löslichkeitsmessungen.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich ohne weiteres, dass der Satz von Le Chatelier durchweg auch in den nichtwässerigen Lösungsmitteln seine Gültigkeit bewahrt: das Vorzeichen der Lösungswärme bestimmt das Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit, d. h. die Löslichkeit nimmt für die verschiedenen Salze und in denjenigen Solvenzien mit der Temperatur zu, welche eine negative Lösungswärme besitzen, und umgekehrt. Während zu der erstern Kategorie die beiden Jodide $N(C_2H_5)_4J$ und $N(C_3H_7)_4J$ gehören, repräsentiert Jodkalium in den hydroxylfreien Lösungsmitteln (z. B. Aceton, Acetonitril) diejenige Klasse von Salzen, deren Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt, wobei die Auflösung unter Wärmeentwicklung sich vollzieht.

Ausserdem können wir der Zusammenstellung noch folgende Regelmässigkeiten entnehmen. Wenn wir die drei homologen Salze $N(CH_3)_4J \rightarrow N(C_2H_5)_4J \rightarrow N(C_3H_7)_4J$ miteinander vergleichen, so erkennen wir, dass in allen Solvenzien 1. die Lösungswärmen um so kleiner sind, je komplexer das Kation $NR_4^{\cdot}$ wird, d. h. die Lösungswärmen nehmen ab in der Reihenfolge $N(CH_3)_4^{\cdot} > N(C_2H_5)_4^{\cdot} > N(C_3H_7)_4^{\cdot}$, und 2. dieselbe Reihenfolge auch für die Werte der Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit t_c besteht, d. h. dem Salz mit der grössern Lösungswärme auch der grössere Temperaturkoeffizient[1]) zukommt; nehmen wir z. B. als Lösungsmittel Wasser, so haben wir:

	$N(CH_3)_4J$	→	$N(C_2H_5)_4J$	→	$N(C_3H_7)_4J$
$L =$	-10108	>	-6352	>	-2011
$t_c =$	$+0{\cdot}072$	>	$+0{\cdot}048$	>	ca. $0{\cdot}012$

Betrachten wir umgekehrt ein und dasselbe Jodid NR_4J in den Vertikalreihen, indem wir die verschiedenen Solvenzien mit den entsprechenden L- und t_c-Werten einander gegenüberstellen, so zeigt sich, dass, je nach der spezifischen Natur des Lösungsmittels, die Lösungswärmen und die Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit — ihrer Grösse nach — recht verschieden sind, jedoch besteht zwischen beiden ein Zusammenhang, indem das Lösungsmittel mit der grössern Lösungswärme auch den grössern Temperaturkoeffizienten aufweist. Zum Beispiel $N(C_2H_5)_4J$ in den Solvenzien:

	CH_3OH	→	H_2O	→	Propionitril	→	CH_3NO_2	→	CH_3CN	→	Salicylaldehyd
$L =$	8507	>	6352	>	4707	>	4530	>	4286	>	2595
$t_c =$	0·071	>	0·048	>	0·028	>	0·024	>	0·023	>	—

[1]) Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist $t_c = \frac{c_{25} - c_0}{25 \cdot c_0}$; hierbei bedeutet c die in 100 ccm Lösung enthaltene Salzmenge.

Vergleich der direkt bestimmten mit den berechneten Lösungswärmen.

Zwecks Berechnung der Lösungswärmen wollen wir uns der beiden thermodynamischen Ausdrücke von van 't Hoff und van Laar bedienen, wobei wir die ursprünglichen Gleichungen (1a), bzw. (2) zugrunde legen. Eine Entscheidung zwischen beiden Ausdrücken herbeizuführen mittels des obigen Beobachtungsmaterials lag hierbei vollkommen fern; wohl aber liessen sich die direkt gemessenen Werte für die Lösungswärmen als ausreichend genau betrachten, um zu entscheiden, ob die beobachteten Lösungswärmen ihrem Vorzeichen und ihrer Grössenordnung nach mit den nach van 't Hoff und van Laar berechneten übereinstimmen. Die theoretisch berechneten Lösungswärmen beziehen sich nämlich auf gesättigte Lösungen, alsdann setzen sie aber sehr verdünnte Lösungen voraus, das oben mitgeteilte Beobachtungsmaterial (insbesondere die für den Vergleich in Betracht kommenden Fälle in den Tabellen 17, 23, 26, 27, 28 und 30) betrifft jedoch die Lösungswärmen in solchen Lösungen, die ihrem Sättigungspunkt meistenteils sehr nahe kommen, aber im Hinblick auf die Mengenverhältnisse des aufgelösten Salzes dem Begriff der „sehr verdünnten“ Lösungen nicht ohne weiteres entsprechen dürften. Über die bei der Bestimmung der Lösungswärmen tatsächlich erreichte Konzentration wird die nachstehende Zusammenstellung uns orientieren:

Lösungsmittel	Grösste Konzentration bei der Lösungswärme = g Salz in 100 g Lösung	Gesättigte Lösung bei derselben Temperatur, g Salz in 100 g Lösung
Methylalkohol (Tabelle 17)	($t = 13.2^0$) 5.86 g	8.60 g (aus Tabelle 31 ber.)
Aceton (Tabelle 23)	($t = 23^0$ oder $t = 17.6$) 4.21 g (bzw. 3.80)	4.52 g, bzw. 4.19 g (aus Tabelle 32 berechnet)
Acetonitril (Tabelle 26)	($t = 14.8^0$) 3.63 g (übersätt.)	3.18 g (aus Tabelle 33 ber.)
Propionitril (Tabelle 27)	($t = 16.0^0$) 8.67 g	8.93 g (aus Tabelle 34 ber.)
Propionitril (Tabelle 28)	($t = 13.0^0$) 0.93 g (übersätt.)	0.78 g (aus Tabelle 35 ber.)
Nitromethan (Tabelle 30)	($t = 14^0$) 3.42 g	3.92 g (aus Tabelle 36 ber.)

Die Meistzahl der thermochemisch gemessenen Lösungen repräsentierte daher bei der grössten Konzentration nahezu gesättigte Lösungen; am meisten entfernt sich von dem Sättigungszustande die Lösung in Methylalkohol; übersättigt erscheint die Lösung in Acetonitril und Propionitril, es liegt dies an dem besondern Verhalten des Aceto- und Propionitrils, welche bei längerm Stehen sich offenbar verändern, indem sie ein grösseres Lösungsvermögen erlangen: die Lösungswärmen des Salzes $N(C_2H_5)_4J$ wurden in „altem“ Propionitril und Acetonitril ermittelt.

In den nachstehenden Tabellen 31 bis 36 teile ich für fünf organische Lösungsmittel, deren jedes einem andern Typus angehört (Methylalkohol, Aceton, Propionitril, Acetonitril und Nitromethan), sowie für die beiden Salze: Tetraäthylammoniumjodid und Tetrapropylammoniumjodid[1]), die erforderlichen experimentellen Daten über die Löslichkeit und elektrolytische Leitfähigkeit mit. Sämtliche Angaben wurden für die vorliegende Untersuchung neu bestimmt, trotzdem in meinen frühern Mitteilungen hierhergehörige Messungsergebnisse vorlagen. Dieselben trugen den Charakter von Orientierungsversuchen, welche zu verschiedenen Zeiten, mit verschiedenen Präparaten an Salz und Lösungsmitteln, sowie nach verschiedenen Methoden angestellt worden waren. Im vorliegenden Fall galt es, möglichst gleichartige Bestimmungen einander gegenüber zu stellen, bzw. die Löslichkeiten nach ein und derselben Methode zu ermitteln. Zudem zeigte sich, dass das „Alter" der Lösungsmittel auf die gelöste Salzmenge einen Einfluss ausübte, welcher die Verwendung der Zahlen zur Prüfung der van 't Hoffschen Gleichung erheblich erschwerte. — Die Neubestimmung der unten tabellierten Löslichkeiten in den sechs Versuchsgruppen wurde folgendermassen übereinstimmend durchgeführt: jedes einzelne Lösungsmittel wurde kurz vor dem Gebrauch frisch destilliert (die beiden Nitrile über Phosphorpentoxyd), alsdann in einem 25 ccm-Kölbchen mit einem erheblichen Überschuss des grob gepulverten Salzes zusammengebracht, durch kurzes Erwärmen auf 40 bis 60° übersättigt und nunmehr in einem Thermostaten auf 25°, bzw. in gestossenem Eis (welches in einem doppelwandigen, durch Wolle isolierten Glasbecher sich befand) auf 0° abgekühlt; nachdem die Gemische drei Stunden lang häufig durchgeschüttelt und bei konstanter Temperatur gehalten worden waren, wurde mittels einer Pipette die klare Lösung dem Kölbchen entnommen, genau gewogen und mit $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung nach Volhard titriert. Hierdurch wurde die in 100 g Lösung, sowie die in 100 ccm Lösung enthaltene Salzmenge erhalten.

Mit Hilfe der neu ermittelten Konzentrationen beim Sättigungszustande für die beiden Temperaturen $t_2 = 25^0$ und $t_1 = 0^0$ wurden alsdann die elektrolytischen Leitfähigkeiten solcher Lösungen gemessen. Als störender Faktor trat hierbei die schon früher betonte Veränderlichkeit der Leitfähigkeit je nach dem Alter der Lösung und je nach der Art der Elektroden (platiniert oder unplatiniert) auf. In-

[1]) Weitere Mitteilungen sollen die erforderlichen Daten auch für Jodkalium bringen; alsdann werden auch die Dissociationswärmen der abgehandelten drei Salze diskutiert werden.

folgedessen mussten die Messungen unter variierten Versuchsbedingungen ausgeführt werden: es dienten Messgefässe mit stark platinierten, schwach platinierten und unplatinierten Elektroden, und die Widerstandskapazität der Gefässe schwankte zwischen $K = 0{\cdot}133$ und $K = 1{\cdot}368$. Die Elektroden wurden vorher mit dem reinen Lösungsmittel, bzw. mit der zu untersuchenden Salzlösung gesättigt; die Lösungen und Messgefässe waren durch längeres Verweilenlassen bei 25°, bzw. 0° gleichmässig temperiert. Insbesondere wurden bei 0° die (ebenfalls bei 0° direkt hergestellten) Salzlösungen andauernd gekühlt, um möglichst genaue Λ_v^0- und Λ_∞^0-Werte zu erhalten, infolgedessen sind die neubestimmten Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit durchweg etwas grösser, als ich sie bei den frühern Messungen abgeleitet hatte. Die unten aufgeführten Leitfähigkeitswerte Λ_v^{25}, bzw. Λ_v^0 sind in reziproken Ohms — mit Abzug der Eigenleitfähigkeit des Solvens — ausgedrückt worden. Die Grenzwerte Λ_∞^{25} und Λ_∞^0 sind teils graphisch extrapoliert, teils rechnerisch nach der Kohlrauschschen Formel $\Lambda_v = \Lambda_\infty - \frac{a}{\sqrt[3]{v}}$ ermittelt worden. Für den Dissociationsgrad wurde nach Arrhenius gesetzt: $\alpha_v = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$.

Die erweiterte van 't Hoffsche Gleichung (3a), deren Anwendbarkeit für die nichtwässerigen Lösungen wir zu prüfen gedachten, lautet:

$$\text{Lösungswärme } q = 2\,.\,T_1\,.\,T_2\,.\,i_m\left[\frac{lC_2 - lC_1}{T_2 - T_1} + \frac{li_2 - li_1}{T_2 - T_1}\right];$$

wie aus den oben zitierten Daten von Noyes und Sammet ersichtlich ist, führt die einfache Gleichung (4) von van Laar für die wässerige Lösung von überchlorsaurem Kalium zu einem Werte, welcher mit der nach dieser van 't Hoffschen Gleichung berechneten, sowie mit der direkt gefundenen Lösungswärme gut übereinstimmt. Es wurde daher nachstehend auch die Gleichung (4) van Laars:

$$L_s = \frac{4\,.\,T_1\,.\,T_2}{2 - \alpha_m}\cdot\frac{(lC_2 - lC_1)}{(T_2 - T_1)}$$

zur Berechnung der Lösungswärme verwendet.

Alsdann ist für beide Gleichungen gemeinsam: $2\,.\,T_1\,.\,T_2$.

Da die Versuchstemperaturen $t_2 = 25^0$ und 0^0 waren, so ist $T_1 = 273^0$, bzw. $T_2 = 298^0$. Ferner ist gemeinsam: $\frac{lC_2 - lC_1}{T_2 - T_1}$. Hierfür setzen wir $\frac{\lg C_2 - \lg C_1}{25}$. Ebenso rechnen wir mit dekadischen Logarithmen und erhalten: $\frac{\lg i_2 - \lg i_1}{t_2 - t_1}$. Alsdann haben wir:

$$q = \underbrace{2 \, . \, 2{\cdot}303 \, . \, 273 \, . \, 298}_{= 3747 \, . \, 10^2} \cdot \left[\frac{\lg C_2 - \lg C_1}{25} + \frac{\lg i_2 - \lg i_1}{25} \right] . i_m,$$

$$\text{bzw.: } L_s = \underbrace{2 \, . \, 2{\cdot}303 \, . \, 273 \, . \, 298}_{= 3747 \, . \, 10^2} \cdot \left[\frac{\lg C_2 - \lg C_1}{25} \right] \frac{2}{2 - \alpha_m}.$$

Für α_m setzen wir den Mittelwert aus α_2 und α_1, d. h. $\alpha_m = \frac{\alpha^{25} + \alpha^0}{2}$; ebenso wird dann $i_m = \frac{i_2 + i_1}{2}$. Hierbei nehmen wir an:

1. dass die beiden untersuchten Salze $N(C_2H_5)_4J$ und $N(C_3H_7)_4J$ tatsächlich die diesen Formeln entsprechende einfache Molekulargrösse in den gesättigten Lösungen besitzen, und

2. dass sie als binäre Elektrolyte sich in ihre Ionen spalten; wenn der van 't Hoffsche Koeffizient $i = (1 - \alpha) + n \, . \, \alpha$ auch im vorliegenden Fall gilt, und wenn $n = 2$ beträgt, dann wird $i = 1 + \alpha$. Wir setzen daher:

$$i_2 = (1 + \alpha_2), \quad i_1 = (1 + \alpha_1) \quad \text{und:} \quad i_m = (1 + \alpha_m).$$

Worauf soll nun die in den Gleichungen auftretende Konzentration C (bzw. C_2 und C_1) bezogen werden?

In seinen klassischen „Vorlesungen" definiert van 't Hoff[1]) die Konzentration C „als die in der Volumeneinheit (Kubikmeter) vorhandene Menge (in kg-Molekülen)"; entsprechend dieser Definition geben Noyes und Sammet (loc. cit.) bei ihren Untersuchungen die Löslichkeit C in Millimolen im wahren Liter an. Anderseits benutzt van Laar[2]) für die Konzentration eine andere Bezugsart: C = g Salz auf 100 g Wasser, bzw. die molekulare Sättigungskonzentration C = g-Mole Salz auf 1000 g Lösungsmittel: diese Definition findet ihre Anwendung in der Untersuchung von Goldschmidt und van Maarseveen[3]). Wenn es sich um äusserst verdünnte Lösungen handelt, und das Wasser als Solvens in Betracht kommt, so führen naturgemäss beide Ausdrucksweisen zu Lösungswärmen, die nur unwesentlich voneinander abweichen. Anders war jedoch das Ergebnis für die berechneten Lösungswärmen, wenn wir mit nichtwässerigen Lösungsmitteln, deren spezifische Gewichte erheblich kleiner als 1 oder >1 sind, zu tun haben, und wenn diese nichtwässerigen Lösungen gelegentlich das Salz bis zu mehrern Prozenten gelöst enthalten. Je nachdem wir C auf die Gewichts-

---

[1]) Vorlesungen **1**, 28 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 11. 15 (1900). — Siehe auch Jahn, Elektrochemie S. 178 (1905).

[3]) Diese Zeitschr. **25**, 93 (1898).

oder Volumeneinheit des Lösungsmittels oder der Lösung beziehen, werden wir alsdann stark differierende Werte für die Lösungswärme erhalten. Auf meine Anfrage nach der zutreffendsten Bezugseinheit in den vorliegenden Fällen ist mir von van 't Hoff folgender Bescheid liebenswürdigst zu teil geworden: „Seit der Arbeit von Morse und Fraser[1]), die nachwiesen, dass der osmotische Druck für Zucker vollständig dem theoretischen Wert entspricht, falls für das Volumen dasjenige des Lösungsmittels genommen wird, würde ich auch die C-Werte in der Isochore beziehen auf 1000 ccm Lösungsmittel.“

Infolgedessen ist in den nachstehenden Tabellen die Konzentration C durchweg auf 1000 ccm des Lösungsmittels bezogen worden.

Tabelle 31. **Methylalkohol als Lösungsmittel.**

Löslichkeit des Tetraäthylammoniumjodids, $N(C_2H_5)_4J$ ($M = 257{\cdot}1$).

	Bei 25°	Bei 0°
In 100 g Lösung sind enthalten	12·444 g Salz	4·513 g Salz
	12·430 „ „	4·444 „ „
	12·293 „ „	4·491 „ „
	12·445 „ „	4·501 „ „
	i. M. 12·403 g Salz	i. M. 4·487 g Salz
Auf 100 g Lösungsmittel kommen	14·160 g Salz	4·698 g Salz
Spezifisches Gewicht der Lösung	$d_{25/25} = 0{\cdot}8377$	$d_{0/0} = 0{\cdot}8234$
In 100 ccm Lösung sind enthalten	10·390 g Salz	3·695 g Salz
Spezifisches Gewicht des Lösungsmittels[2])	$d_{25/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}7913$	$d_{0/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}8141$
Auf 1000 ccm Lösungsmittel kommen	112·05 g Salz	38·246 g Salz
Mole Konzentration	$C_{25} = \frac{112{\cdot}05}{257{\cdot}1} = \mathbf{0{\cdot}4358}$	$C_0 = \frac{38{\cdot}246}{257{\cdot}1} = \mathbf{0{\cdot}1488}$

$$\lg\frac{C_{25}}{C_0} = \mathbf{0{\cdot}46681};\quad \frac{\lg C_{25} - \lg C_0}{t_2 - t_1} = \frac{0{\cdot}46681}{25} = \mathbf{0{\cdot}01867}.$$

Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumjodids.

(Das Widerstandsgefäss besass schwach platinierte Elektroden: $K = 1{\cdot}3244$.)

$t = 25°$.	v =	50	100	200	∞
	Λ^{25} =	82·41	91·42	99·35	124

(Elektroden schwach platiniert: $K = 0{\cdot}1173$.)

$t = 0°$.	Λ^0 =	58·31	64·80	70·40	88
Temp.-Koeff.	c =	0·0165	0·0165	0·0165	0·0165

[1]) Amer. chem. Journ. **36**, 1 (1905).

[2]) Die spezifischen Gewichte bei 25 und 0° für alle benutzten Solvenzien habe ich meiner III. Mitteilung: Diese Zeitschr. **55**, 207 (1906), entnommen.

(Elektroden unplatiniert: $K = 1{\cdot}368$.)

$t = 25^0$.	v	=	2·48 (gesätt.)	4·96	9·92	∞
	Λ^{25}	=	44·06	52·49	60·56	124
Dissoc.-Grad	α^{25}	=	0·356	0·423	0·488	1·000
$t = 0^0$.	v	=	6·98	13·96	27·92	∞
	Λ^0	=	39·48	45·58	52·21	88
Dissoc.-Grad	α^0	=	0·449	0·518	0·593	1·000

Es beträgt daher:

$$\alpha_2 = 0{\cdot}356, \quad \alpha_1 = 0{\cdot}449 \quad \text{und} \quad \alpha_m = 0{\cdot}403,$$

bzw.: $$i_2 = 1{\cdot}356, \quad i_1 = 1{\cdot}449 \quad \text{und} \quad i_m = 1{\cdot}403.$$

$$\frac{\lg i_2 - \lg i_1}{t_2 - t_1} = -\mathbf{0{\cdot}00115}.$$

Die Lösungswärme ergibt sich nunmehr:

nach van 't Hoff (3a):

$$q = 3747\,.\,10^2\,.\,1{\cdot}403\,(0{\cdot}01867 - 0{\cdot}00115) = \mathbf{9210}\ \text{kl. Kal.},$$

nach van Laar (4):

$$L = \frac{3747\,.\,10^2\,.\,2\,.\,0{\cdot}01867}{2 - 0{\cdot}403} = \mathbf{8761}\ \text{kl. Kal.}$$

Tabelle 32. **Aceton als Lösungsmittel.**

Löslichkeit des Tetrapropylammoniumjodids, $N(C_3H_7)_4J = 313{\cdot}2$:

	bei $t_2 = 25^0$	$t_1 = 0^0$
In 100 g Lösung sind enthalten	4·690 g Salz	3·108 g Salz
	4·670 „ „	3·075 „ „
	4·594 „ „	3·191 „ „
	4·634 „ „	3·066 „ „
	i. M. 4·647 g Salz	i. M. 3·110 g Salz
Demnach kommen auf 100 g Solvens	4·873 g Salz	3·210 g Salz
In 100 ccm der Lösung sind enthalten	3·719 „ „	2·562 „ „
Spezifisches Gewicht des Solvens	$d_{25/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}7854$	$d_{0/4\,\text{vac.}} = 0{\cdot}8095$
Also kommen auf 1000 ccm Solvens	38·27 g Salz	25·98 g Salz

Mol. Löslichkeit pro 1000 ccm Solvens $C_{25} = \frac{38{\cdot}27}{313{\cdot}2} = 0{\cdot}1222$, $C_0 = \frac{25{\cdot}98}{313{\cdot}2} = 0{\cdot}08296$

$$\frac{\lg C_{25} - \lg C_0}{t_2 - t_1} = \frac{\lg 0{\cdot}1222 - \lg 0{\cdot}08296}{25} = \mathbf{0{\cdot}00673}$$

Leitfähigkeit des Tetrapropylammoniumjodids:

$t = 25^0$.	v	=	8·37	8·42	9·54	16·14	16·84	19·08	32·14	33·68
	Λ^{25}	=	50·28	50·71	52·75	64·23	64·46	67·16	78·16	—
	Λ^0	=	—	—	—	—	51·69	—	—	65·65
Temp.-Koeff.	c	=	—	—	—	—	0·0097	—	—	—

(Die Elektroden waren stark platiniert: $K = 0{\cdot}2149$.)

$t = 25^0$.	$v =$	41·12	82·24	164·5	Unplatin. Elektroden:
	$\Lambda^{25} =$	80·19	97·4	113·8	$K = 0·1325$

$t = 25^0$.	$v =$	84·4		168·8		337·6		675·2		1350·4	∞
	$\Lambda_v^{25} =$	97·9		115·3		130·5		144·5		153·6	
	Λ_∞^{25}				190		195		196		195

(Unplatinierte Elektroden: $K = 0·1325$.)

$t = 25^0$.	$v =$	200		400		800		1600	∞
	$\Lambda_v^{25} =$	116·0		135·5		149·8		161·2	
	$\Lambda_\infty^{25} =$		210		205		205		205
$t = 0^0$.	$\Lambda_v^0 =$	93·0		108·0		118·3		—	
	$\Lambda_\infty^0 =$		166		158				160
Temp.-Koeff.	$c =$	0·0099		0·0100		0·0107			

(Stark platinierte Elektroden: $K = 0·2149$.)

$t = 25^0$.	$v =$	500		1000	∞
	$\Lambda_v^{25} =$	140·0		152·4	
	$\Lambda_\infty^{25} =$		200		200
$t = 0^0$.	$\Lambda_v^{0} =$	110·8		121·8	
	$\Lambda_\infty^0 =$		159·3		160
Temp.-Koeff.	$c =$	0·0105		0·0100	0·0100

(Ganz schwach platinierte Elektroden: $K = 1·3244$.)

$t = 25^0$.	$v =$	8·40	16·80	16·84	33·60	50·00	∞
	$\Lambda_v^{25} =$	51·95	65·02	64·98	79·20	87·35	200
Dissoc.-Grad	$\alpha^{25} =$	0·260	0·325	0·325	0·396	0·437	1·000
$t = 0^0$.	$v =$	12·52		25·04		50·10	∞
	$\Lambda_v^0 =$	48·94		60·00		71·82	160
Dissoc.-Grad	$\alpha^0 =$	0·306		0·375		0·449	1·000

(Die Elektroden waren unplatiniert: $K = 1·368$.)

Unter Berücksichtigung der letzten Versuchsreihen haben wir demnach:

bei 25^0: $\alpha_2 = 0·260$, $i_2 = 1·260$
„ 0^0: $\alpha_1 = 0·306$, $i_1 = 1·306$ } bzw. $\alpha_m = 0·283$, $i_m = 1·283$.

$$\text{Hieraus } \frac{\lg i_2 - \lg i_1}{t_2 - t_1} = -\,\mathbf{0·000623}.$$

Für die Lösungswärme berechnet sich:

nach van't Hoffs Gleichung (3a):

$$q = 3747.10^2.1·283(0·00673 - 0·000623) = \mathbf{2937} \text{ Kal.}$$

nach van Laars Gleichung (4):

$$L = \frac{3747.10^2.2.0·00673}{2 - 0·283} = \mathbf{2937} \text{ Kal.}$$

Tabelle 33. **Acetonitril als Lösungsmittel.**

Das Lösungsmittel war wiederholt mit Phosphorpentoxyd — jedesmal mehrere Wochen hindurch — behandelt und fraktioniert worden: der Siedepunkt war innerhalb eines Zehntelgrades konstant.

Löslichkeit des Tetraäthylammoniumjodids, $N(C_2H_5)_4J$, $M = 257{\cdot}1$.

Die gesättigten Lösungen waren farblos:

	bei $t_2 = 25^0$	$t_1 = 0^0$
In 100 g Lösung sind enthalten	3·725 g Salz	2·265 g Salz
	3·754 „ „	2·357 „ „
	3·751 „ „	2·307 „ „
	3·660 „ „	2·352 „ „
	3·845 „ „	
	i. M. 3·747 g Salz	i. M. 2·320 g Salz
Auf 100 g Lösungsmittel kommen	3·893 g Salz	2·375 g Salz
Spezifisches Gewicht des Lösungsmittels	$d_{25/4} = 0{\cdot}7786$	$d_{0/4} = 0{\cdot}8037$
Auf 1000 ccm Lösungsmittel kommen	30·31 g Salz	19·09 g Salz
Molekulare Löslichkeit	$C_{25} = \frac{30{\cdot}31}{257{\cdot}1} = 0{\cdot}1179$	$C_0 = 0{\cdot}07425$

$$\frac{\lg C_{25} - \lg C_0}{t_2 - t_1} = \frac{0{\cdot}20080}{25} = \mathbf{0{\cdot}008032}$$

Auf 100 ccm Lösung kamen	2·966 g Salz	1·869 g Salz.

Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumjodids.

Da das Lösungsvermögen des Acetonitrils grösser ist, wenn das Solvens nicht andauernd mit Phosphorpentoxyd behandelt worden ist, so sind im Laufe der Untersuchung, je nach der Natur des Solvens, Lösungen hergestellt und auf die Leitfähigkeit gemessen worden, welche den obigen Werten gegenüber übersättigt erscheinen; den obigen Löslichkeiten entsprechen:

bei 25° $v = 8{\cdot}668$, bzw. $v = 13{\cdot}76$ bei 0°:

$t = 25^0$.	$v =$	50	400	800	∞
	$\Lambda_v^{25} =$	134·1	165·8	172·8	
	$\Lambda_\infty^{25} =$	200	200	200	
$t = 0^0$.	$\Lambda_v^0 =$	105·8	130·6	136·9	
	$\Lambda_\infty^0 =$	156	160	158	
Temp.-Koeff.	$c =$	0·0107	0·0107	0·0103	0·0107

(Die Elektroden waren stark platiniert: $K = 0{\cdot}2149$.)

$t = 25^0$.	$v =$	7·25	11·46	22·92	Kapazität $K = 0{\cdot}2149$
	$\Lambda_v^{25} =$	93·03	—	—	
$t = 0^0$.	$\Lambda_v^0 =$	—	80·42	94·90	

= 25°.	v =	7·25	14·64	29·28	50·00	100·6
	Λ_v^{25} =	94·0	109·3	123·9	135·2	146·2
t = 0°.	v =	11·50	23·0	46·0		
	Λ_v^{0} =	81·50	94·7	104·2		

(Die Elektroden waren unplatiniert: $K = 1·368$.)

Die Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen ($v^{25} = 8·668$, bzw. $v^{0} = 13·76$) in dem besonders getrockneten Solvens wurden gleichzeitig mit den obigen Löslichkeitsmessungen bestimmt:

t = 25°.	v =	8·668	8·670	∞	Die Elektroden waren ganz schwach platiniert: $K = 1·3244$.
	Λ_v^{25} =	99·26	99·25	200	
Dissoc.-Grad	α^{25} =	0·496		1·000	
t = 0°.	v =	13·76	∞		
	Λ_v^{0} =	87·40	158		
Dissoc.-Grad	α_v^{0} =	0·553	1·000		

Wir haben demnach:

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_2 = 0·496, \quad i_2 = 1·496 \\ \alpha_1 = 0·553, \quad i_1 = 1·553\end{array}\right\} \alpha_m = 0·525, \quad i_m = 1·525.$$

$$\frac{\lg i_2 - \lg i_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0·01624}{25} = -\mathbf{0·000649}.$$

Für die Lösungswärme resultiert:

nach van 't Hoff (3a):

$$q = 3747.10^2.1·525(0·008032 - 0·000649) = \mathbf{4220} \text{ kl. Kal.}$$

nach van Laar (4):

$$L = \frac{3747.10^2.2.0·008032}{2 - 0·525} = \mathbf{4081} \text{ kl. Kal.}$$

Tabelle 34. **Propionitril als Lösungsmittel.**

Löslichkeit des Tetraäthylammoniumjodids, $N(C_2H_5)_4J$. — [$M = 257·1$].

	bei $t_2 = 25°$	$t_1 = 0°$
In 100 g Lösung sind enthalten	0·992 g Salz	0·572 g Salz
	0·963 „ „	0·567 „ „
	0·991 „ „	0·592 „ „
	1·002 „ „	0·580 „ „
	0·975 „ „	0·558 „ „
	1·016 „ „	
	i. M. 0·990 g Salz	i. M. 0·574 g Salz
Auf 100 g Solvens kommen	0·9999 g Salz	0·5773 g Salz
In 100 ccm Lösung sind enthalten	0·771 „ „	0·460 „ „
Spezifisches Gewicht des Solvens	$d_{25/4 \text{vac.}} = 0·7782$	$d_{0/4} = 0·8023$
Auf 1000 ccm Lösungsmittel kommen	7·781 g Salz	4·632 g Salz
Demnach molekulare Löslichkeit	$C_{25} = 0·03027$	$C_0 = 0·01802$

$$\text{also: } \frac{\lg C_{25} - \lg C_0}{t_2 - t_1} = \frac{\lg 0·03027 - \lg 0·01802}{25} = \frac{0·22530}{25} = \mathbf{0·009012}.$$

Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumjodids:

Gefäss mit stark platinierten Elektroden ($K = 0.2149$):

$t = 0^{0}$.	v =	55·9	111·8	223·6	∞
	Λ^{0} =	74·91	86·51	94·53	128
Dissoc.-Grad	α^{0} =	0·585	0·676	0·738	1·00

Gefäss mit unplatinierten Elektroden ($K = 1.330$); Propionitril frisch destilliert:

$t = 0^{0}$.	v =	55·9	111·8	∞
	Λ^{0} =	76·32	86·84	128
Dissoc.-Grad	α^{0} =	0·596	0·678	1·00

Gefäss mit platinierten Elektroden ($K = 0.2149$):

$t = 25^{0}$.	v =	33·34	34·00	55·90	68·00	∞
	Λ^{25} =	89·50	90·72	98·75	102·85	165
	α^{25} =	0·543	0·549	0·599	0·623	1·000

Gefäss mit unplatinierten Elektroden ($K = 0.1330$):

$t = 25^{0}$.	v =	68.12	136·2	∞
	Λ^{25} =	102·03	115·27	165

Gefäss mit schwach platinierten Elektroden ($K = 1.3244$):

$t = 25^{0}$.	v =	33·34	55·90	66·68	111·8	223·6	∞
	Λ^{25} =	89·51	99·00	102·5	111·4	121·8	165
Dissoc.-Grad	α^{25} =	0·543	0·600	0·621	0·675	0·738	1·000
$t = 0^{0}$.	Λ^{0} =	—	76·99	—	86·40	94·50	128
Temp.-Koeff.	c =	—	0·0115	—	0·0116	0·0116	0·0116
Dissoc.-Grad	α^{0} =	—	0·601	—	0·675	0·738	1·000

Gefäss mit schwach platinierten Elektroden ($K = 0.1173$):

Demnach beträgt:

$$\alpha^{25} = \alpha_2 = 0.543;\quad \alpha^{0} = \alpha_1 = 0.599;\quad \alpha_m = 0.571,$$

bzw.: $$i_2 = 1.543,\quad i_1 = 1.599 \quad \text{und} \quad i_m = 1.571.$$

Hieraus ergibt sich für: $$\frac{\lg i_2 - \lg i_1}{t_2 - t_1} = -0.00062.$$

Für die Lösungswärmen erhalten wir nunmehr:

nach van 't Hoff (3a):

$$q = 3747.10^{2}.1.571(0.009012 - 0.00062) = \mathbf{4939}\ \text{Kal.}$$

nach van Laar (4):

$$L = \frac{3747.10^{2}.2.0.009012}{2 - 0.571} = \mathbf{4726}\ \text{Kal.}$$

Tabelle 35. **Propionitril als Lösungsmittel.**

Löslichkeit des Tetrapropylammoniumjodids, $N(C_3H_7)_4J$ ($M = 313{\cdot}2$):

	bei $t_2 = 25^0$	$t_1 = 0^0$
In 100 g Lösung sind enthalten	10·302 g Salz	6·478 g Salz
	10·204 „ „	6·565 „ „
	10·380 „ „	6·502 „ „
	i. M. 10·295 g Salz	i. M. 6·515 g Salz
Auf 100 g Lösungsmittel kommen	11·477 „ „	6·969 „ „
In 100 ccm Lösung sind enthalten	8·303 „ „	5·306 „ „
Spezifisches Gewicht der Lösung	$d_{25/25} = 0{\cdot}8065$	$d_{0/0} = 0{\cdot}8143$
Spezifisches Gewicht des Lösungsmittels	$d_{25/4\,\mathrm{vac.}} = 0{\cdot}7782$	$d_{0/4\,\mathrm{vac.}} = 0{\cdot}8023$
Demnach kommen auf 1000 ccm Lösungsmittel	89·29 g Salz	55·91 g Salz
Molek. Löslichkeit pro 1000 ccm Solvens	$C_{25} = \frac{89{\cdot}29}{313{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}2851}$	$C_0 = \frac{55{\cdot}91}{313{\cdot}2} = \mathbf{0{\cdot}1785}$

$$\frac{\lg C_{25} - \lg C_0}{t_2 - t_1} = \frac{\lg 0{\cdot}2851 - \lg 0{\cdot}1785}{25} = \mathbf{0{\cdot}008134.}$$

Leitfähigkeit von $N(C_3H_7)_4J$:

$t = 25^0$.	$v =$	3·47	3·77	5·90	6·94	13·92	27·84	56·68	∞
	$\Lambda^{25} =$	42·37	43·36*	51·84*	56·03	69·91	81·18	92·46	150
Dissoc.-Grad	$\alpha^{25} =$	0·282	0·289	0·346	0·374	0·466	0·541	0·616	1·00
$t = 0^0$.	$\Lambda^0 =$	—	—	39·34	—	—	—	—	117
Temp.-Koeff.	$c =$	—	—	0·0127	—	—	—	—	—
Dissoc.-Grad	$\alpha^0 =$	—	—	0·336	—	—	—	—	—

(Das Messgefäss besass stark platinierte Elektroden: $K = 0{\cdot}2149$; für die mit * bezeichneten Messungen diente ein Gefäss mit schwach platinierten Elektroden: $K = 1{\cdot}3244$).

$t = 25^0$.	$v =$	111·4	217·0	434·0	868·0	1736	∞
	$\Lambda^{25} =$	102·9	113·5	121·5	127·6	131·7	
	$\Lambda^{25}_{\infty} =$		152·4	151	148		150

(Das Widerstandsgefäss besass eine Kapazität, $K = 0{\cdot}2182$, Elektroden stark platiniert.)

$t = 25^0$.	$v =$	50		100		200	∞
	$\Lambda^{25}_1 =$	89·60		101·97		111·8	
	$\Lambda^{25}_2 =$	—		102·41		111·5	
i. M.	$\Lambda^{25} =$	89·60		102·19		111·65	
	$\Lambda^{25}_{\infty} =$		150		148		150
$t = 0^0$.	$\Lambda^0_1 =$	68·01		77·64		86·09	
	$\Lambda^0_2 =$	(69·10)		78·06		86·17	
i. M.	$\Lambda^0 =$	68·01		77·85		86·1	
	$\Lambda^0_{\infty} =$		116		118		117
Temp.-Koeff.	$c =$	0·0127		0·0125		0·0119	0·0113

(Für die Λ_1-Reihe wurde ein schwach platiniertes Gefäss mit $K = 1{\cdot}3224$, für die Λ_2-Reihe mit $K = 0{\cdot}1173$ benutzt.)

$t = 25^{\circ}$.	$v =$	500	1000	2000	∞
	$\Lambda^{25} =$	117·3	127·1	132·0	
	$\Lambda^{25}_{\infty} =$		(165)	150	150
$t = 0^{\circ}$.	$\Lambda^{0} =$	88·8	97·1	101·1	
	$\Lambda^{0}_{\infty} =$		(124)	117	117
Temp.-Koeff.	$c =$	0·0127	0·0123	0·0122	0·0113

(Die Elektroden waren stark platiniert: $K = 0{\cdot}2149$.)

$t = 25^{\circ}$.	$v =$	3·65	7·30	∞	
	$\Lambda^{25} =$	42·08	55·24	150	
	$\alpha^{25} =$	0·280	0·368	1·00	
$t = 0^{\circ}$.	$v =$	5·88	11·76	23·52	∞
	$\Lambda^{0} =$	40·20	50·06	59·87	117
	$\alpha^{0} =$	0·344	0·428	0·512	1·00

(Die Elektroden waren unplatiniert: $K = 1{\cdot}368$.)

Hiernach haben wir im Mittel:

$$\left.\begin{array}{l}\text{für } \alpha_2 = 0{\cdot}284, \quad i_2 = 1{\cdot}248 \\ \text{„ } \alpha_1 = 0{\cdot}340, \quad i_1 = 1{\cdot}340\end{array}\right\} \text{ bzw. } \alpha_m = 0{\cdot}312, \quad i_m = 1{\cdot}312.$$

Demnach beträgt:

$$\frac{\lg i_2 - \lg i_1}{25 - 0^{\circ}} = \frac{\lg 1{\cdot}284 - \lg 1{\cdot}340}{25} = -\mathbf{0{\cdot}000741}.$$

Für die Lösungswärme erhalten wir nunmehr:

nach van't Hoff (3a):

$$q = 3747.10^2.1{\cdot}312\,(0{\cdot}008134 - 0{\cdot}000741) = \mathbf{3634} \text{ Kal.}$$

nach van Laar (4):

$$L = \frac{3747.10^2.2.0{\cdot}008134}{2 - 0{\cdot}312} = \mathbf{3611} \text{ Kal.}$$

Tabelle 36. **Nitromethan als Lösungsmittel.**

Das Nitromethan war mit geglühtem Natriumsulfat und mit Phosphorpentoxyd behandelt und mehrmals destilliert worden:

Löslichkeit des Tetraäthylammoniumjodids, $N(C_2H_5)_4J$. ($M = 257{\cdot}1$):

	bei $t_2 = 25^{\circ}$	bei $t_1 = 0^{\circ}$
In 100 g Lösung sind enthalten:	4·717 g Salz	2·914 g Salz
	4·700 „	2·906 „
	4·756 „	2·928 „
	im Mittel: 4·724 Salz	im Mittel: 2·916 Salz
Auf 100 g Solvens kommen:	4·958 „	3·004 „
Spezifisches Gewicht des Solvens:	$d^{25}/_4 = 1{\cdot}1307$ „	$d^{0}/_4 = 1{\cdot}1639$ „
Auf 1000 ccm Solvens kommen:	56·09 g „	34·96 „
Molekulare Löslichkeit:	$c_{25} = \frac{56{\cdot}09}{257{\cdot}1} = 0{\cdot}2182$	$c_0 = \frac{34{\cdot}96}{257{\cdot}1} = 0{\cdot}1360$

$$\lg C_{25} - \lg C_0 = 0{\cdot}20533.$$

$$\frac{\lg C_{25} - \lg C_0}{t_2 - t_1} = \frac{0{\cdot}20533}{25} = \mathbf{0{\cdot}008213}.$$

In 100 ccm Lösung sind enthalten:	5·375 g Salz	3·382 g Salz

Leitfähigkeit des Tetraäthylammoniumjodids:

$t = 25^{\circ}$.	v	=	50	200	400	800	1600	∞
	Λ^{25}	=	86·75	95·16	102·14	106·5	110·1	
	Λ^{25}_{∞}	=		(128·9)	123·4	123·6		124
$t = 0^{\circ}$.	Λ^{0}	=	—	70·09	75·37	78·22	80·60	
	Λ^{0}_{∞}	=	—	(93·0)	89·7	89·2	90	
Temperaturkoeffiz.	c	=	—	0·0143	0·0143	0·0145	0·0146	0·0148

(Die Elektroden waren stark platiniert: $K = 0{\cdot}2149$.)

$t = 25^{\circ}$.	v	=	4·61	4·61*	4·67	9·00**	9·22	18·44	∞
	Λ^{25}_{v}	=	57·70	57·75	57·91	67·80	67·21	75·40	124
Dissociationsgrad	α^{25}_{v}	=	0·465	0·466	0·467	0·547	0·542	0·608	1·000

$t = 25^{\circ}$.	v	=	7·13	7·60	7·60*	14·26	∞
	Λ^{25}_{v}	=	62·13	—	—	70·84	124
$t = 0^{\circ}$.	Λ^{0}_{v}	=	45·77 (übersättigt)	48·76	47·52	—	90
Dissociationsgrad	α^{0}_{v}	=	—	0·542	0·528	—	1·000
Temperaturkoeff.	c	=	0·0143	—	—	—	—

Die Elektroden waren ganz schwach platiniert: $K = 1{\cdot}3244$. Die mit * bezeichneten Konzentrationen wurden mit stark platinierten Elektroden ($K = 0{\cdot}2149$) untersucht, der mit ** bezeichnete Wert bezieht sich auf unplatinierte Elektroden: $K = 1{\cdot}368$.

Wir erhalten demnach für die Dissociationsgrade der bei 25° und 0° gesättigten Lösungen:

$$\text{im Mittel: } \left.\begin{array}{ll} \alpha_2 = 0{\cdot}466, & i_2 = 1{\cdot}466 \\ \alpha_1 = 0{\cdot}535, & i_1 = 1{\cdot}535 \end{array}\right\} \alpha_m = 0{\cdot}500,\ i_m = 1{\cdot}500.$$

$$\frac{\lg i_2 - \lg i_2}{t_2 - t_1} = -\frac{0{\cdot}01998}{25} = -\mathbf{0{\cdot}000799}.$$

Für die Lösungswärme berechnet sich:

nach van't Hoff (3a): $q = 3747 \,.\, 12^2 \,.\, 1{\cdot}500\,(0{\cdot}008213 - 0{\cdot}000799) = \mathbf{4167}$ kal.

nach van Laar (4) : $L = \dfrac{3747 \,.\, 10^2 \,.\, 2 \,.\, 0{\cdot}008213}{2 - 0{\cdot}500} = \mathbf{4103}$ kal.

Wir wollen nunmehr die experimentell gefundenen Werte für die Lösungswärmen den nach van 't Hoff (bzw. van Laar) berechneten gegenüberstellen:

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Lösungswärme gefunden	Lösungswärme berechnet nach (3a)	Lösungswärme berechnet nach (4)
		kg.-Kal.	kg.-Kal.	kg.-Kal.
$N(C_2H_5)_4J$	Methylalkohol	— 8·507	— 9·210	— 8·761
$N(C_3H_7)_4J$	Aceton	— 2·938	— 2·937	— 2·937
$N(C_2H_5)_4J$	Acetonitril	— 4·286	— 4·220	— 4·081
$N(C_2H_5)_4J$	Propionitril	— 4·825	— 4·939	— 4·726
$N(C_3H_7)_4J$	Propionitril	— 3·593	— 3·634	— 3·611
$N(C_2H_5)_4J$	Nitromethan	— 4·530	— 4·167	— 4·103

Der Vergleich der direkt gemessenen Lösungswärmen (in kg-Kal.) mit den berechneten Werten zeigt eine Übereinstimmung, wie sie nicht besser erwartet werden kann, wenn wir uns der mannigfachen Unsicherheiten erinnern, die naturgemäss diesen Messungen noch anhaften. Die nach beiden Gleichungen berechneten Lösungswärmen zeigen untereinander dieselbe Beziehung, wie z. B. für Kaliumperchlorat in wässeriger Lösung: die nach van Laars einfacher Gleichung (4) sich ergebenden Werte sind etwas kleiner als die nach der van 't Hoffschen Gleichung (3a) berechneten: beide Gleichungen führen aber zu Grössen, welche mit den direkt gefundenen Lösungswärmen praktisch sich decken. Die einzige grössere Abweichung findet sich beim Nitromethan und Methylalkohol; es sei aber darauf hingewiesen, dass Tetraäthylammoniumjodid gerade in Methylalkohol[1]) nach der osmotischen (ebullioskopischen) Methode einen kleinern i-Wert ergeben hatte, als nach der elektrolytischen, demnach zum Teil noch in polymeren Molekeln in der Lösung existiert, sowie dass die Lösungswärme experimentell nicht für den Sättigungszustand ermittelt worden war, also faktisch zu niedrig angenommen worden ist. Die geringe Diskrepanz zwischen den berechneten und gefundenen Lösungswärmen in Methylalkohol stellt daher keinen Widerspruch gegen die Theorie dar. —

Aus der Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen Lösungswärmen und den nach der van 't Hoffschen Gleichung berechneten, sowohl hinsichtlich des Vorzeichens, als auch hinsichtlich der Grössenordnung, ergibt sich nun eine neue Bestätigung der osmotischen und elektrolytischen Lösungstheorie. Es zeigt sich nämlich, dass die bei der Ableitung der Gleichung $\frac{d\,l\,i\,C}{dT} = \frac{q}{2\,i\,T^2}$ gemachten Annahmen tatsächlich auch für nichtwässerige Lösungen von Elektrolyten gelten, und zwar:

$$PV = iRT \qquad \text{(van 't Hoff), und:}$$

$$\left.\begin{aligned} i &= 1 + (n-1)\alpha \\ \text{bzw. } \alpha &= \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} \end{aligned}\right\} \text{(Sv. Arrhenius).}$$

Zusammenfassung.

Es sollte experimentell untersucht werden, ob und inwieweit die von van 't Hoff gegebene und bisher nur für wässerige Lösungen von Elektrolyten geprüfte Formel $\frac{q}{R\,i\,T^2} = \frac{d\,l\,i\,C}{dT}$ auch für nichtwässe-

[1]) Walden, Diese Zeitschr. **55**, 284 ff. (1906).

rige Lösungen von binären Elektrolyten (Salzen) ihre Geltung beibehält. Zum Zweck dieser Prüfung wurden in einem kleinen gläsernen Kalorimeter 1. die spezifischen Wärmen mehrerer organischen Lösungsmittel bestimmt, und 2. die Lösungswärmen der Jodide KJ, $N(C_2H_5)_4J$ und $N(C_3H_7)_4J$ in diesen Lösungsmitteln dem Vorzeichen und der Grösse nach ermittelt, ferner wurden 3. Löslichkeitsbestimmungen an den Salzen $N(C_2H_5)_4J$ und $N(C_3H_7)_4J$ bei 25° und 0° angestellt, sowie 4. Leitfähigkeitsmessungen an diesen Salzen in organischen Solvenzien beim Sättigungspunkt für die beiden Temperaturen 25° und 0° ausgeführt.

Mit Milfe der gewonnenen Daten konnte alsdann gezeigt werden, dass sowohl der Satz von Le Chatelier, als auch die Gleichung von van 't Hoff in den vorliegenden Fällen nichtwässeriger (verdünnter) Lösungen eindeutig erfüllt werden. —

Den Herren W. Fischer und G. Pohrt, welche mich bei der Ausführung der thermochemischen Messungen erfolgreich unterstützt haben, spreche ich meine dankbare Anerkennung aus.

Riga, Physik.-chemisches Institut des Polytechnikums, 26. Oktober 1906.

Bücherschau.

Chemisches Praktikum für Studierende der Naturwissenschaften von M. Dittrich. VIII + 216 S. Heidelberg, C. Winter 1906. Preis M. 5.—.

Dies ist eine der vielen Anleitungen zu den ersten analytischen Übungen im Praktikum, wie sie ein Laboratoriumsvorstand, der seinen Beruf gern hat, für seine Schüler abzufassen pflegt. Von symptomatischem Interesse ist dabei, dass der Vortrag den ernsthaften Versuch macht, die erklärenden Bemerkungen zu den analytischen Operationen im Sinne der Ionenlehre vorzutragen. Vielleicht sind hier und da die erforderlichen Begriffe etwas zu plötzlich eingeführt; auch wäre es pädagogisch wichtig, den Schüler einige Versuche machen zu lassen, welche ihn mit diesen Begriffen experimentell vertraut machen. Ich denke hierbei z. B. an das Löslichkeitsprodukt, wo etwa eine gesättigte Lösung von Kaliumplatinchlorid durch $K^{\cdot}$ und durch $PtCl_6''$ gefällt wird, oder der entsprechende Versuch mit Kaliumperchlorat. Derartige Experimente sind ja vielfach beschrieben, und der Anfänger, der sie einmal ausgeführt hat, gewinnt alsbald ein viel wirklicheres Verhältnis zu den entsprechenden Naturgesetzen. *W. O.*

Am 20. Februar 1907 verschied infolge einer Operation im 55. Lebensjahre

HENRI MOISSAN.

Als synthetischer und präparativer Anorganiker war er die erfolgreichste und glänzendste Erscheinung seiner Zeit.

Beiträge zur Spektrochemie des Stickstoffes.

Von

Otto Schmidt.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn).

Vor einiger Zeit habe ich im Auszuge die Resultate physikalisch-chemischer Untersuchungen bei einer grössern Anzahl organischer Stickstoffverbindungen veröffentlicht[1]). Den spektrochemischen Teil dieser Untersuchungen habe ich inzwischen wesentlich erweitert und vervollständigt. Ich gebe im folgenden eine zusammenfassende Mitteilung der grösstenteils noch nicht publizierten experimentellen Daten von 40 Substanzen und dann die theoretischen Schlussfolgerungen, soweit sie noch nicht veröffentlicht sind. Die vorliegenden Mitteilungen betreffen zum grossen Teile organische Säureamide, für die spektrochemische Beobachtungen bisher nur in geringer Zahl vorlagen. Es schien mir von Interesse zu sein, die optischen Konstanten dieser optisch bisher wenig untersuchten Körperklasse festzustellen, um sie bei spätern Untersuchungen, namentlich bei Konstitutionsbestimmungen benutzen zu können.

Spektrochemische Beobachtungen bei Säureamiden liegen bisher fast nur von Brühl vor, der unter den zahlreichen Stickstoffverbindungen, die er in seinen grundlegenden Arbeiten untersuchte, auch eine Reihe Säureamide prüfte[2]).

Bei der rechnerischen Verwertung des Beobachtungsmaterials wurden alle bisher bekannt gewordenen Resultate, namentlich die Brühlschen berücksichtigt.

A. Beobachtungsmaterial.

Das gesamte Material ist unmittelbar vor der optischen Untersuchung auf analytischem Wege oder durch Feststellung physikalischer Konstanten auf seine Reinheit geprüft worden. Wie die folgenden Daten zeigen, war das Beobachtungsmaterial nach dem Ergebnis der Analysen und der physikalischen Untersuchung rein. In vielen Fällen wurde die gereinigte und geprüfte Substanz nochmals der fraktionierten Destillation unterworfen; die dann erhaltene Molekularefraktion stimmte mit der zuerst erhaltenen, meist innerhalb weniger Einheiten der zweiten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2459—2482; **38**, 200—203.

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 193, 226, 497, 512 (1895); **22**, 373 (1897); **25**, 576 (1898).

Dezimale von $\mathfrak{M}$ überein: ein weiterer Beweis für die Reinheit der verwandten Substanz. Die Dichtebestimmungen sind auf den leeren Raum bezogen. Die optischen Messungen wurden teils mit einem Spektrometer, teils mit einem Refraktometer nach Pulfrich, neuester Konstruktion von Zeiss, ausgeführt. Dementsprechend sind die Messungen der Brechungsexponenten genau bis auf eine Stelle der vierten Dezimale von n, und auf ein bis zwei Einheiten der fünften Dezimale für die Differenz der Indizes. Diese letztere Genauigkeit ist jedoch nicht immer erreicht worden, da es mir nicht möglich war, Temperaturschwankungen bis zu 0·15° im Laufe der gesamten Bestimmung völlig auszuschliessen. Die Bestimmungen des Siedepunkts wurden mit abgekürzten Anschützschen Thermometern ausgeführt.

I. Primäre Acylamine.

1. Formamid.
   Von Kahlbaum; mehrmals unter vermindertem Drucke rektifiziert. Farb- und geruchloses, innerhalb eines Grades siedendes Öl. Gefunden $\mathfrak{M}_D$ = 10·56; Brühl fand 10·59[1]).
2. Carbaminsäuremethylester.
   Von Kahlbaum. F.P. 54·2°, nach Gattermann 52°[2]); Kp_{14} 81·5—82·5°.
3. Carbaminsäureäthylester.
   Von Kahlbaum. F.P. 49°, nach Creath F.P. 49—50[3]).
4. Carbaminsäureisobutylester.
   Von Kahlbaum. F.P. 64—65°, nach Thiele und Dent F.P. 61°[4]).
5. Carbaminsäureisoamylester.
   Von Kahlbaum. F.P. 64°, nach Medlock F.P. 60°[5]).

II. Sekundäre Acylamine.

6. Isobutylformamid.
   20 g Isobutylamin (Kahlbaum) wurden mit 33 g 77%iger Ameisensäure sieben Stunden am Rückflusskühler gekocht, abgekühlt und in eine konzentrierte Kaliumcarbonatlösung eingetragen; das Isobutylformamid wurde in Äther aufgenommen und aus der getrockneten ätherischen Lösung in der üblichen Weise in Freiheit gesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation unter stark vermindertem Druck gereinigt.

   Erhalten 15·6 g eines farblosen, fast geruchlosen Öles vom Kp_{12}. 111°.

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 220 (1895). [2]) Lieb. Ann. **244**, 39.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 384. [4]) Lieb. Ann. **302**, 271. [5]) Lieb. Ann. **71**, 106.

0·2481 g, 30·0 ccm N bei 16·6° und 756 mm.

$C_5H_{11}NO$. Gefunden $N = 13·95\%$; berechnet $N = 13·88\%$.

7. Isoamylformamid.

In gleicher Weise wie 6. dargestellt und gereinigt. Kp_{10}. 123·5—124°, $\mathfrak{M}_D = 33·83$ berechnet aus 6: 33·85.

8. Formanilid.

In der üblichen Weise aus Anilin und Ameisensäure dargestellt. Schneeweisses Pulver. F. P. 47°, Gerhardt gibt 46° an[1]). Kp_{14} 166°; in flüssigem Zustande farbloses, schwach hellgrün fluoreszierendes Öl. Drei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Werte $\mathfrak{M}_D = 35·73$, 35·76, 35·71.

9. Formylanthranilsäuremethylester.

10·0 g Anthranilsäuremethylester wurden mit 5 g 100%iger Ameisensäure fünf Tage stehen gelassen; das kristallinische Produkt wurde dann im Vakuum rektifiziert, das bei 12 mm zwischen 150—173° Übergegangene in Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, Äther nach dem Trocknen abdestilliert, Rückstand aus wässerigem Alkohol umkristallisiert und die kristallisierte Verbindung nochmals unter vermindertem Drucke destilliert. $Kp_{13-13·5}$ 169·8—170°, F. P. 42—43°. Farblose Kristalle.

0·1815 g, 12·63 ccm N bei 18° und 761 mm.

$C_9H_9O_3N$. Gefunden 8·04%; berechnet $N = 7·82\%$.

10. Methylcarbaminsäuremethylester[2]).

In der üblichen Weise aus Methylamin (5 g), Chlorkohlensäuremethylester (15 g) und Soda (25 g) in Eiswasserlösung bereitet. 12 g Rohprodukt. Kp_{14} 64—65° nach zweimaliger Rektifikation.

0·1435 g, 0·2135 g CO_2, 0·1040 g H_2O.

$C_3H_7O_2N$. Gefunden $C = 40·57$, $H = 8·05\%$; berechnet $C = 40·45$, $H = 7·86\%$.

[1]) Lieb. Ann. **60**, 310.

[2]) Die Alkylcarbaminsäureester, insbesondere der Isobutyl- und Isoamylcarbaminsäureester haben eine starke physiologische Wirkung. Ihr Geruch, der angenehm fruchtartig ist, bewirkt bei vielen Personen intensive Kopfschmerzen und Brechreiz. Ehe mir diese Eigenschaft bekannt war, habe ich die Substanzen ohne besondere Vorsichtsmassregeln untersucht. Bei der Reinigung der Messgefässe kamen wenige Tropfen der Verbindungen auf den Boden, und diese geringe Menge genügte, um für viele Personen den Aufenthalt in diesem und den anstossenden Räumen, ja selbst in den in obern Stockwerken befindlichen, darüber gelegenen Räumen äusserst unangenehm zu machen. Die Untersuchung dieser Ester muss deshalb unter stark wirkenden Abzügen geschehen. Die schlaferregende Wirkung mancher Carbaminsäureester ist bekannt.

11. Methylcarbaminsäureäthylester.
In der gleichen Weise wie 10 dargestellt. Nach zweimaliger Rektifikation unter vermindertem Drucke. $Kp_{14\cdot 5}$. 79·8—80·6°.
$\mathfrak{M}_D$ gefunden 25·59, berechnet aus 10: $\mathfrak{M}_D$ = 25·58.

12. Äthylcarbaminsäureäthylester.
In der gleichen Weise wie 10 dargestellt. Kp_{14}. 74—75°.
$\mathfrak{M}_D$ gefunden 30·48, berechnet aus 10: $\mathfrak{M}_D$ = 30·18.

13. Isobutylcarbaminsäureäthylester[1]).
In der gleichen Weise wie 10 dargestellt. Kp_{15}. 95—96°.
$\mathfrak{M}_D$ gefunden 39·66, berechnet aus 10: $\mathfrak{M}_D$ = 39·38. Brühl fand für den normalen Butylcarbaminsäureäthylester $\mathfrak{M}_D$ = 39·53, für den sekundären $\mathfrak{M}_D$ = 39·56.

14. Isoamylcarbaminsäureäthylester.
In gleicher Weise wie 10 dargestellt. Farbloses Öl. Kp_{14}. 101—102°, Kp_{22}. 122—123°.
$\mathfrak{M}_D$ gefunden 44·18, berechnet aus 10: $\mathfrak{M}_D$ = 43·98.

15. Phenylcarbaminsäureäthylester.
In gleicher Weise wie 10 dargestellt. Farbloses Öl. Kp_{14}. 152°. Kp_{17}. 157°. F.P. 53°. Wilm und Wischin geben als F.P. 51·5—52° an[2]).

16. Isoformanilidomethylester.
Aus reinem Formanilid nach den Angaben von Comstock dargestellt[3]). Farbloses Öl. Kp_{15}. 83—84°.

17. Isoformanilidoäthylester.
In der gleichen Weise wie 16 dargestellt. Farbloses Öl. Kp_{23}. 107—108°, Kp_{29}. 110—110·6°.
$\mathfrak{M}_D$ gefunden 45·60, berechnet aus 16: $\mathfrak{M}_D$ = 45·43.

III. Tertiäre Acylamine.

18. *n*-Dipropylformamid.
30·0 g *n*-Dipropylamin wurden mit 14 g 100%iger Ameisensäure gemischt; lebhafte Erwärmung und Gelbfärbung; nach eintägigem Stehen wurde die Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Der zwischen 200 und 210° siedende Anteil wurde in der fünffachen Menge trocknen Äthers gelöst; dann wurde unter Kühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kuzer Zeit schied sich aus der ätherischen Lösung eine dicke, ölige, schwere Flüssigkeit aus, die nach zehn Minuten langem Stehen im Scheidetrichter von dem Äther getrennt wurde. Die so erhaltene sirupähnliche Flüssigkeit ste

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 394 (1897). [2]) Lieb. Ann. **147**, **157**.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 659(c). — Amer. Chem. Journ. **12**, **498**.

das mit etwas Äther vermischte salzsaure Dipropylformamid dar. Die Abscheidung des Dipropylformamids ist jedoch keine quantitative. Weitere Mengen der Verbindung lassen sich durch Eindunsten der Lösung gewinnen. Die zu den folgenden Bestimmungen benutzte erste Ausscheidung wurde mit Kaliumcarbonatlösung behandelt, das *n*-Dipropylformamid in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet, Äther abdestilliert und der Rückstand wiederholt unter vermindertem Drucke rektifiziert. Farbloses Öl. Kp_{14}. 96—97°.

0·3165 g, 30·3 ccm N bei 16·8° und 757 mm.

$C_7H_{15}ON$. Gefunden $N = 11·08$, berechnet $N = 10·87$ %.

19. Diisobutylformamid.

Darstellung und Reinigung wie in 18. Die Abscheidung des salzsauren Salzes erfolgte aus der petrolätherischen Lösung. Farbloses Öl. Kp_{15} 109—110°.

0·2548 g, 20·2 ccm N bei 13·8° und 752 mm.

$C_9H_{19}ON$. Gefunden $N = 9·23$, berechnet $N = 8·93$ %.

20. Diisoamylformamid.

Das verwendete Diisoamylamin war aus reinem Kahlbaumschen Produkte durch Rektifikation unter vermindertem Drucke gewonnen und zeigte den Siedepunkt: Kp_{18}. 82—83°, und die Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_D$ 52·40, während Brühl 52·10 angibt[1]. Es wurde das Diisoamylformamid in gleicher Weise wie 6 dargestellt. Farbloses Öl. Kp_{17}. 139—140°. Zwei Proben verschiedener Darstellung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D = 56·86$, 56·85; berechnet aus den Werten für 19: $\mathfrak{M}_D = 56·79$.

21. Phenylmethylformamid.

In gleicher Weise wie 6 aus reinem Monomethylanilin dargestellt. Farbloses Öl. Kp_{15}. 128—129°, Kp_{13}. 124·9—125·2°. Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D = 39·82$, 40·01.

22. Phenyläthylformamid.

In gleicher Weise wie 21 dargestellt. Das verwendete Äthylanilin zeigte den Siedepunkt Kp_{14}. 89·5—91°; die Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_D = 40·41$; Brühl fand 40·41.

Für Phenyläthylformamid, farbloses Öl, Kp_{11}. 122·9—123·4°, wurde gefunden $\mathfrak{M}_D = 44·55$, berechnet aus 21: $\mathfrak{M}_D = 44·52$.

23. Diäthylcarbaminsäureäthylester.

Darstellung und Reinigung wie in 10. Farbloses Öl. Kp_{14}. 62—63°. Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D = 39·54$, 39·61.

[1] Diese Zeitschr. **16**, 225 (1895).

24. Diisoamylcarbaminsäureäthylester.
Darstellung aus Kahlbaumschem Diisoamylamin wie in 10. Das Reaktionsprodukt enthielt noch das in Wasser und Äther fast unlösliche salzsaure Salz des Diisoamylamins; dieses wurde von obigem Urethan dadurch getrennt, dass das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung von dem ungelösten Salze abfiltriert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde dann das Urethan in der unter 10 angegebenen Weise isoliert und gereinigt.

Farblose Flüssigkeit. Kp_{14}. 129—130°. Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Ziffern: $\mathfrak{M}_D = 67{\cdot}60,\ 67{\cdot}51$.

25. Phenylmethylcarbaminsäureäthylester.
Darstellung und Reinigung wie in 10. Farblose Flüssigkeit. Kp_{18}. 127—128°.

0·2323 g, 17·1 ccm N bei 22·2° und 754 mm.

$C_{10}H_{13}O_2N$. Gefunden $N = 8{\cdot}22$, berechnet $N = 7{\cdot}82\,\%$.

Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D = 50{\cdot}37,\ 50{\cdot}30$.

26. Phenyläthylcarbaminsäureäthylester.
Darstellung und Reinigung wie in 10 aus reinem Äthylanilin. Farblose Flüssigkeit. Kp_{14}. 130—130·5°, Kp_{19}. 137·5—138°.

0·3140 g, 21·4 ccm N bei 20·6° und 758 mm.

$C_{11}H_{15}O_2N$. Gefunden 7·76, berechnet $N = 7{\cdot}27\,\%$.

Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D = 54{\cdot}97,\ 54{\cdot}90$.

27. Nitrosodipropylamin.
Dargestellt durch Destillation einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumnitrit und salzsaurem Kahlbaumschen Dipropylamin. Das überdestillierte Nitrosoamin wurde in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung getrocknet; das Nitrosoamin isoliert und durch wiederholte Destillation unter stark vermindertem Drucke gereinigt. Kp_{22}. 104—105°. Wasserklares, hellgelbes Öl. Kp_{18}. 95—95·6°. Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D = 37{\cdot}71,\ 37{\cdot}73$.

28. Nitrosodiisoamylamin.
Aus dem unter 20 beschriebenen Diisoamylamin dargestellt. Eine analoge Darstellung, wie die in 27 beschriebene, ist wegen der Unlöslichkeit des salzsauren Diisoamylamins mit Schwierigkeiten verknüpft. Deshalb wurde folgendermassen verfahren: Das Diisoamylamin wurde in Eisessig gelöst und mit einer konzentrierten Kaliumnitritlösung bis zur Bläuung von Jodkaliumstärkepapier versetzt;

beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in Wasser scheidet sich das Nitrosoamin als gelbes Öl ab; es wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung erschöpfend mit Sodalösung extrahiert, der Ätherauszug getrocknet und das Nitrosoamin isoliert und bei ca. 14 mm wiederholt rektifiziert. Klares, schwachgelbes Öl. Kp_{14}. 131·6—132°. Kp_{19}. 137—137·5°. Drei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D$ = 56·40, 56·36, 56·34.

Die Reinigung des Nitrosoamins lässt sich auch über das salzsaure Salz desselben ausführen. Leitet man in die petrolätherische Lösung des Nitrosoamins unter Kühlung gasförmige Salzsäure ein, so erfolgt sofort eine weisse, kristallinische Ausscheidung; diese wird nach einiger Zeit abfiltriert; das Salz wird dann durch Kaliumcarbonatlösung zerlegt und das Nitrosoamin in der üblichen Weise isoliert und gereinigt.

Ein so erhaltenes Produkt lieferte die Zahlen:

Kp_{15}. 132·8—133.4°. $\mathfrak{M}_D$ = 56·38

in Übereinstimmung mit den oben gefundenen Werten.

Das salzsaure Salz des Nitrosodiisoamylamins wird durch Wasser zerlegt.

29. Nitrosomethylanilin.

In der üblichen Weise dargestellt und gereinigt. Braungelbes Öl. Kp_{13}. 120·9—121·5°, Kp_{19}. 128—128·4°. Drei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D$=40·01, 39·97, 39·96. Brühl fand 40·15[1]).

30. Nitrosoäthylanilin.

In der üblichen Weise dargestellt und gereinigt. Kp_{15}. 119·5—120°. Kp_{19}. 133°. Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen: $\mathfrak{M}_D$ = 44·62, 44·59.

31. Nitrosomethylanthranilsäuremethylester.

14·2 g Methylanthranilsäuremethylester wurden in 40 ccm Wasser und 16 ccm rauchender Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 7·5 g Kaliumnitrit in 50 ccm Wasser nitrosiert. Es schied sich ein hellgelbes Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt, dann wurde sie getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei möglichst niedrigem Druck zweimal fraktioniert. Wie bei den Nitrosoalkylurethanen tritt auch hier bei der Destillation leicht Zersetzung ein; es spaltet sich Formaldehyd ab, offenbar dadurch, dass die Nitrosogruppe mit der Methylgruppe, die mit ihr am selben Stickstoffatome steht, reagiert.

---

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 223 (1895).

Hellgelbes, klares Öl. Kp_{12}. 176—177°.
0·2060 g, 0·4185 g CO_2 und 0·1045 g H_2O (Haas).
0·1835 g, 22·2 ccm N bei 17·8° und 758 mm.
$C_9H_{10}O_3N_2$. Gefunden $C = 55·39$, $H = 5·50$, $N = 13·94$ %, berechnet $C = 55·67$, $H = 5·15$, $N = 14·44$ %.

IV. Diacylamine.

Die folgenden Nitrosoalkylurethane wurden alle in der gleichen Weise nach der Vorschrift von v. Pechmann[1]) dargestellt. Nur der Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester wurde nach der Vorschrift von Klobbie[2]) dargestellt. Das Rohprodukt ist meist schon nach einmaliger Destillation bei 15 mm Druck rein; mehrfache Destillation, ebenso Anwendung von höhern Drucken, wirkt schädlich, indem leicht Abspaltung von Stickoxyden eintritt. Ergibt die Analyse ungenügende Reinheit der Produkte, so muss die Nitrosierung wiederholt werden.

32. Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester.
Lachsrotes Öl. Kp_{15}. 59—60°.
0·1567 g, 0·1758 g CO_2, 0·0734 g H_2O.
$C_3H_6O_3N_2$. Gefunden $C = 30·59$, $H = 5·20$; berechnet $C = 30·51$, $H = 5·09$. Gefunden $\mathfrak{M}_D = 25·76$.

Nach längerm Aufbewahren und darauffolgender wiederholter Destillation bei ca. 14 mm Druck ergab sich geringe Zersetzung:
Kp_{14}. 59·3—60°.
0·2266 g, 0·2621 g CO_2 und 0·1164 g H_2O.
Gefunden $C = 31·54$, $H = 5·71$ %; ber. $C = 30·51$, $H = 5·09$ %.
Gefunden $\mathfrak{M}_D = 25·84$.

33. Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester.
Kp_{13}. 65 — 65·5°. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen findet Explosion statt.
0·1600 g, 29·0 ccm N bei 19·0° und 761 mm.
$C_4H_8O_3N_2$. Gef. $N = 20·88$ %, ber. 21·21 %. Gef. $\mathfrak{M}_D = 30·66$.

34. Nitrosoäthylcarbaminsäuremethylester.
Lachsrotes Öl. Kp_{12}. 56—58°. $\mathfrak{M}_D = 30·76$, während für den isomeren Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester gefunden wurde $\mathfrak{M}_D = 30·66$.

35. Nitrosoäthylcarbaminsäureäthylester.
Lachsrotes Öl. Kp_{15}. 69—70°.
0·1335 g, 21·9 ccm N bei 16·2° und 754 mm.
$C_5H_{10}O_3N_2$. Gefunden $N = 18·96$; berechnet $N = 19·17$ %.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 856. 857. 2) Rec. trav. chim. **9**, 139.

V. Andere Stickstoffverbindungen.

36. *o*-Nitroanisol. Von der Badischen Anilin- und Sodafabrik.
200 g sieden innerhalb eines Grades. Hiervon ein Teil rektifiziert. Kp_{19}. 150·5—151°. Schwach hellgelbe Flüssigkeit.

37. Anthranilsäuremethylester.
In der üblichen Weise aus Anthranilsäure und Methylalkohol durch Einleiten gasförmiger Salzsäure erhalten. Wasserklares, schwach hellgelbes Öl. Kp_{12}. 126·2—126·8°.
$\mathfrak{M}_D$ gefunden 43·28, berechnet aus 38: $\mathfrak{M}_D = 43{\cdot}47$.

38. Anthranilsäureäthylester.
Darstellung und Reinigung wie bei 37. Farbloses Öl. Kp_{14}. 137·5 bis 138°. 0·2454 g, 18·9 ccm N bei 18.6° und 761 mm.
$C_9H_{11}O_2N$. Gefunden $N = 8{\cdot}88$, berechnet $N = 8{\cdot}54$%.
Zwei Proben verschiedener Bereitung lieferten die Zahlen $\mathfrak{M}_D = 48{\cdot}07$, 48·07.
Die durch Erhitzen des Anthranilsäureäthylesters mit Ameisensäure erhaltene Formylverbindung schmilzt bei 62—63° und siedet bei 14 mm bei 175—176°.

39. Methylanthranilsäuremethylester.
Aus Methylanthranilsäure in der gleichen Weise wie 37 dargestellt. Schwach hellgelbes Öl. Kp_{16} 134—135°.

40. *N*-Methyl-*o*-amidobenzaldehyd.
Von Bamberger gütigst überlassen[1]). Gelbes, klares Öl. Unmittelbar nach Empfang untersucht.

Die Resultate der physikalischen Untersuchungen sind in den folgenden beiden Tabellen 1 und 2 enthalten. In der Tabelle 1 sind die zur Bestimmung der Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_D$ notwendigen Daten, sowie die Siedepunkte angegeben; in Tabelle 2 die zur Berechnung der Molekulardispersion notwendigen Daten.

In denjenigen Fällen, in denen die Bestimmung eines Brechungsexponenten nicht ausführbar war, wurde dieser nach der Hartmannschen Formel[2])

$$n = n_0 + \frac{c}{\lambda + \lambda_0}$$

aus den Brechungsexponenten für benachbarte Spektrallinien bestimmt; bekanntlich liefert diese Formel innerhalb eines Intervalles von etwa 100 $\mu\mu$ vorzügliche Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten.

---

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 201.
[2]) Astrophys. Journ. 1898, II, 218.

Bei homologen Substanzen wurde auch die Brühlsche Extrapolationsmethode angewandt[1]), die auf der von Brühl gemachten Erfahrung beruht, dass das Verhältnis der Differenzen der Brechungsexponenten für dieselben Wellenlängen bei optisch ähnlichen Körpern konstant ist. Naturgemäss dürfen bei der Benutzung dieser Methode nur solche Dif-

Tabelle 1.

Nr.	Körper		Formel	Molekulargewicht	Kp.
1.	Formamid		CH_3ON	45	—
2.	Carbaminsäuremethylester		$C_2H_5O_2N$	75	177
3.	Carbaminsäureäthylester		$C_3H_7O_2N$	89	184
4.	Carbaminsäureisobutylester		$C_5H_{11}O_2N$	117	206—207
5.	Carbaminsäureisoamylester		$C_6H_{13}O_2N$	131	220
6.	Isobutylformamid	I.	$C_5H_{11}ON$	101	106—108
		II.			
7.	Isoamylformamid	I.	$C_6H_{13}ON$	115	123·5—124
		II.			
8.	Phenylformamid	I.	C_7H_7ON	121	156
		II.			
		III.			
9.	Formylanthranilsäuremethylester		$C_9H_9O_3N$	179	168·9—170
10.	Methylcarbaminsäuremethylester	I.	$C_3H_7O_2N$	89	64—65
		II.			
11.	Methylcarbaminsäureäthylester		$C_4H_9O_2N$	103	69·8—70·6
12.	Äthylcarbaminsäureäthylester	I.	$C_5H_{11}O_2N$	117	74—75
		II.			
13.	Isobutylcarbaminsäureäthylester	I.	$C_7H_{15}O_2N$	145	95—96
		II.			
		III.			
14.	Isoamylcarbaminsäureäthylester	I.	$C_8H_{17}O_2N$	159	101—102
		II.			
15.	Phenylcarbaminsäureäthylester		$C_9H_{11}O_2N$	163	152
16.	Isoformanilidomethylester		C_8H_9ON	135	83—84
17.	Isoformanilidoäthylester	I.	$C_9H_{11}ON$	149	107—108
	„	II.			
18.	*n*-Dipropylformamid	I.	$C_7H_{15}ON$	129	96—97
	„	II.			
19.	Diisobutylformamid	I.	$C_9H_{19}ON$	157	109—110
	„	II.			
20.	Diisoamylformamid	I.	$C_{11}H_{23}ON$	185	139—140
	„	II.			
	„	III.			
21.	Phenylmethylformamid	I.	C_8H_9ON	135	128—129
	„	II.			124·9—125·2
	„	III.			
22.	Phenyläthylformamid	I.	$C_9H_{11}ON$	149	122·0—123·4
	„	II.			

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2452. 3721.

ferenzen verwertet werden, welche wenigstens einige Einheiten der dritten Dezimale betragen, da sich sonst die Beobachtungsfehler zu störend geltend machen. Der von Brühl aufgestellte Satz, auf meine Messungen an homologen Verbindungen angewandt, ergab in den meisten Fällen den Brechungsexponent richtig auf ein bis zwei Einheiten der vierten Dezimale.

P.	t	$d^{t/4}$	$n_D{}^t$	$\mathfrak{N}_D$	$\mathfrak{M}_D$	Mittel für $\mathfrak{M}_D$	Zahl der Beobachtungen	Fremde Beobachter
	20·0	1·1394	1·44719	0·2346	10·56	10·575	2	Brühl, Diese Zeitschrift **16**, 220 (1895).
760	55·6	1·1361	1·41253	0·2193	16·45	16·45	1	
760	52·0	1·0560	1·41439	0·2369	21·08	21·08	1	
760	76·2	0·9556	1·40978	0·2591	30·32	30·32	1	
760	70·6	0·9438	1·41754	0·2668	34·95	34·95	1	
12	20·8	0·9088	1·43842	0·2891	29·20			
	20·0	0·9105	1·43786	0·2885	29·11	29·155	2	
10	13·2	0·9049	1·44513	0·2941	33·83			
	20·0	0·9013	1·44133	0·2932	33·72	33·775	2	
14	24·0	1·1396	1·58786	0·2953	35·73			
	25·6	1·1381	1·58763	0·2955	35·76			
	17·3	1·1437	1·59012	0·2951	35·71	35·733	3	
13	37·4	1·2334	1·57776	0·2701	48·15	48·15	1	
14	20·6	1·0641	1·41584	0·2356	20·97			
	20·0	1·0656	1·41549	0·2353	20·94	20·955	2	
14·5	18·9	1·0087	1·42004	0·2484	25·59	25·59	1	
14	19·6	0·9765	1·42254	0·2605	30·48			
	20·0	0·9813	1·42192	0·2589	30·29	30·385	2	
15	20·0	0·9427	1·42914	0·2736	39·67			
	16·8	0·9445	1·43008	0·2735	39·66			
	20·0	0·9432	1·42879	0·2732	39·62	39·620	4	Brühl, Diese Zeitschrift **22**, 394 (1897).
14	20·9	0·9326	1·43267	0·2774	44·18			
	20·0	0·9322	1·43256	0·2785	44·29	44·235	2	
14	30·4	1·1064	1·53764	0·2860	46·62	46·62	1	
14	23·5	1·0347	1·53821	0·3024	40·82	40·82	1	
23	17·4	1·0090	1·52978	0·3060	45·60			
	20·0	1·0051	1·52787	0·3063	45·64	45·62	2	
14	19·8	0·8892	1·44094	0·2969	38·30			
	20·0	0·8897	1·43883	0·2955	38·13	38·215	2	
15	16·6	0·8747	1·44295	0·3030	47·58			
	20·0	0·8727	1·44097	0·3026	47·50	47·54	2	
17	20·4	0·8669	1·44556	0·3073	56·86			
	17·5	0·8688	1·44617	0·3073	56·85			
	20·0	0·8663	1·44458	0·3070	56·79	56·833	3	
14	27·4	1·0893	1·55902	0·2964	40·01			
12·4	23·0	1·0928	1·55780	0·2950	39·82			
	20·0	1·0948	1·55890	0·2949	39·81	39·88	3	
11	22·0	1·0542	1·54313	0·2990	44·55			
	20·0	1·0549	1·54129	0·2983	44·40	44·475	2	

Nr.	Körper	Formel	Molekulargewicht	Kp.
23.	Diäthylcarbaminsäureäthylester I.	$C_7H_{15}O_2N$	145	62—63°
	„ II.			
24.	Diisoamylcarbaminsäureäthylester I.	$C_{13}H_{27}O_2N$	229	129—130
	„ II.			
25.	Phenylmethylcarbaminsäureäthylester I.	$C_{10}H_{13}O_2N$	179	127—128
	„ II.			
26.	Phenyläthylcarbaminsäureäthylester I.	$C_{11}H_{15}O_2N$	193	130—131
	„ II.			
	„ III.			
27.	Nitrosodipropylamin I.	$C_6H_{14}ON_2$	130	104—105
	„ II.			95—95·6
28.	Nitrosodiisoamylamin I.	$C_{10}H_{22}ON_2$	186	132·4—132·8
	„ II.			
	„ III.			
	„ IV.			
29.	Nitrosomethylanilin I.	$C_7H_8ON_2$	136	120·9—121·5
	„ II.			
30.	Nitrosoäthylanilin I.	$C_8H_{10}ON_2$	150	119·5—120
	„ II.			
31.	Nitrosomethylanthranilsäuremethylester	$C_9H_{10}O_3N_2$	194	176—177
32.	Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester I.	$C_3H_6O_3N_2$	118	60
	„ II.			
	„ III.			
33.	Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester I.	$C_4H_8O_3N_2$	132	65—65·3
	„ II.			
34.	Nitrosoäthylcarbaminsäuremethylester	$C_4H_8O_3N_2$	132	56—58
35.	Nitrosoäthylcarbaminsäureäthylester I.	$C_5H_{10}O_3N_2$	146	69—70
	„ II.			
36.	*o*-Nitroanisol	$C_7H_7O_3N$	153	101—102
37.	Anthranilsäuremethylester I.	$C_8H_9O_2N$	151	126·2—126·8
38.	Anthranilsäureäthylester I.	$C_9H_{11}O_2N$	165	137·5—138
	„ II.			
39.	Methylanthranilsäuremethylester	$C_9H_{11}O_2N$	165	134—135
40.	*N*-Methyl-*o*-amidobenzaldehyd	C_8H_9ON	135	

Tabelle 2.

Nr.	Körper	t	$d^{t/4}$	n_{Li}	$n_{H\alpha}$
1.	Formamid	20·0	1·1394	1·44341	1·44487
6.	Isobutylformamid	20·0	0·9105	1·43480	1·43553
7.	Isoamylformamid	20·0	0·9013	1·43818	1·43870
10.	Methylcarbaminsäuremethylester	20·0	1·0656	1·41279	1·41313
12.	Äthylcarbaminsäureäthylester	20·0	0·9813	1·41923	1·41938
13.	Isobutylcarbaminsäureäthylester	20·0	0·9432	1·42608	1·42623
14.	Isoamylcarbaminsäureäthylester	20·0	0·9322	1·42984	1·43033
17.	Isoformanilidoäthylester	20·0	1·0051	1·52178[3])	1·52267
18.	Di-*n*-propylformamid	20·0	0·8897	1·43576	1·43638
19.	Diisobutylformamid	20·0	0·8727	1·43793	1·43841
20.	Diisoamylformamid	20·0	0·8663	1·44165	1·44217
21.	Phenylmethylformamid	20·0	1·0948	1·55091	1·55316

P.	t	$d^{t/4}$	$n_D{}^t$	$\mathfrak{N}_D$	$\mathfrak{M}_D$	Mittel für $\mathfrak{M}_D$	Zahl der Beobach-tungen	Fremde Beobachter
14	20·9	0·9282	1·42017	0·2727	39·54			
	20·0	0·9276	1·42057	0·2731	39·61	39·575	2	
14	22·8	0·8804	1·43292	0·2952	67·60			
	20·0	0·8835	1·43398	0·2947	67·50	67·55	2	
13	17·8	1·0759	1·51734	0·2814	50·37			
	20·0	1·0741	1·51558	0·2810	50·30	50·335	2	
14	21·2	1·0438	1·50619	0·2847	54·95			
	18·5	1·0453	1·50765	0·2850	55·01			
	20·0	1·0436	1·50573	0·2845	54·91	54·95	3	
22	16·8	0·9182	1·44535	0·2901	37·71			
18	20·0	0·9163	1·44458	0·2902	37·73	37·725	2	
14·5	15·6	0·8867	1·45029	0·3032	56·40			
	16·0	0·8872	1·45013	0·3030	56·36			
	15·6	0·8872	1·45036	0·3031	56·38			
	20·0	0·8839	1·44811	0·3029	56·34	56·37	4	
13	25·5	1·1253	1·57567	0·2939	39·97			
	20·0	1·1277	1·57688	0·2938	39·96	40·03	3	Brühl, Diese Zeit-
15	22·0	1·0858	1·55947	0·2975	44·62			schrift **16,** 223.
	20·0	1·0874	1·55977	0·2973	44·59	44·605	2	(1895).
12	18·8	1·2107	1·55219	0·2640	51·21	51·21	1	
13	24·6	1·2042	1·44048	0·2191	25·85			
	15·8	1·2195	1·44513	0·2183	25·76			
	20·0	1·2105	1·44236	0·2187	25·81	25·810	3	
13	18·8	1·1314	1·43852	0·2323	30·66			
	20·0	1·1224	1·43632	0·2331	30·77	30·667	3	Brühl, Ber. d. d.
12	19·2	1·1208	1·43549	0·2330	30·76	30·76	1	chem. Ges. **36,**
15	19·3	1·0854	1·43533	0·2405	35·12			3636.
	20·0	1·0707	1·43223	0·2421	35·38	35·280	3	Brühl, Ber. d. d.
19	20·0	1·2540	1·56204	0·2587	39·58	39·58	1	chem. Ges. **36,**
12	18·6	1·1682	1·58435	0·2866	43·28	43·28	1	3636.
14	20·7	1·1179	1·56487	0·2913	48·07			
	20·0	1·1174	1·56455	0·2913	48·07	48·07	2	
16	12·3	1·1348	1·58395	0·2949	48·66	48·66	1	
	11·8	1·1092	1·62773	0·3098	43·18	43·18	1	

n_{Tl}	n_{H_β}	n_{H_γ}	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
1·45071	1·45507	1·46176	0·2335	0·0076	10·51	0·34 (0·355) [2]
1·44081	1·44434	1·44984	0·2871	0·0082	28·97	0·83
1·44424	1·44762	1·45298	0·2916	0·0082	33·55	0·94
1·41780	1·42105	1·42572	0·2341	0·0062	20·83	0·56
1·42439	1·42726	1·43194	0·2642	0·0066	30·13	0·78
1·43131	1·43416	1·43886	0·2718	0·0072	39·41	1·04 (1·02) [2]
1·43512	1·43824	1·44285	0·2773	0·0070	44·09	1·12
1·53395	1·54167	1·55388	0·3038	0·0150	45.27	2·23
1·44154	1·44532	1·45061	0·2940	0·0084	37·94	1·08
1·44378	1·44719	1·45247	0·3010	0·0085	47·27	1·34
1·44738	1·45076	1·45598	0·3055	0·0083	56·52	1·54
1·56548	1·57381	1·58704	0·2923	0·0148	39·47	2·00

Nr.	Körper	t	$d^{t/4}$	n_{Li}	$n_{H\alpha}$
22.	Phenyläthylformamid	20·0	1·0549	1·53411[1])	1·53613
23.	Diäthylcarbaminsäureäthylester	20·0	0·9276	1·41787	1·41836
24.	Diisoamylcarbaminsäureäthylester	20·0	0·8835	1·43131	1·43169
25.	Phenylmethylcarbaminsäureäthylester	20·0	1·0741	1·51066	1·51141
26.	Phenyläthylcarbaminsäureäthylester	20·0	1·0436	1·50101	1·50175
27.	Nitrosodi-*n*-propylamin	20·0	0·9163	1·44103	1·44161
28.	Nitrosodi-*i*-amylamin	20·0	0·8840	1·44477	1·44534
29.	Nitrosomethylanilin	20·0	1·1277	1·56800	1·56920
30.	Nitrosoäthylanilin	20·0	1·0874	1·55160	1·55283
31.	Nitrosomethylanthranilsäuremethylester	18·8	1·2107	1·54235	1·54710
32.	Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester	20·0	1·2105	1·43813	1·43875
33.	Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester	20·0	1·1224	1·43213	1·43284
35.	Nitrosoäthylcarbaminsäureäthylester	20·0	1·0707	1·42859	1·42916
36.	*o*-Nitroanisol	20·0	1·2540	1·55369	1·55506
38.	Anthranilsäureäthylester	20·0	1·1174	1·55569	1·55719

[1]) Extrapoliert.

[2]) Die eingeklammerten Zahlen sind Mittelwerte aus den vorliegenden Be-

Homologie und Isomerie.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Daten von 31 Homologen[1]), die zwölf verschiedenen Klassen angehören. Auch bei diesen Homologen bestätigen sich im allgemeinen die Regelmässigkeiten, welche Landolt aus den Resultaten seiner Untersuchung stickstofffreier Kohlenstoffverbindungen abgeleitet hat[2]). So vergrössert sich das spezifische Brechungsvermögen stetig mit dem Steigen der Reihe.

Dagegen nehmen die Brechungsindizes der Glieder homologer Reihen bei den aliphatischen Stickstoffverbindungen nicht immer mit steigender Zahl der C- und H-Atome zu; bei den Nitrosoalkylurethanen nehmen sie von Glied zu Glied ab.

Die Molekularrefraktion der untersuchten homologen Stickstoffverbindungen nimmt für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 um eine sehr konstante Grösse zu. Die folgende Tabelle ergibt den Wert von neunzehn solcher Differenzen, und zwar für die D-Linie, da für die Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_D$, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, die meisten Bestimmungen vorliegen, diese deshalb auch am genauesten ermittelt ist. Aus der Zusammenstellung ergibt sich die ausserordentliche Konstanz dieser Differenz: bei fünfzehn sämtlicher neunzehn Differenzen schwanken die Abweichungen von dem Generalmittel nur um einige Einheiten der zweiten Dezimale; nur bei drei Fällen erreichen

[1]) Nicht berücksichtigt ist der Nitrosoäthylcarbaminsäureäthylester, für dessen Reinheit keine genügende Sicherheit vorhanden war.

[2]) Pogg. Ann. **123**, 595; vgl. Graham-Otto, Theoret. Teil Bd. II, 597.

n_{Tl}	n_{H_β}	n_{H_γ}	$\mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
1·54720[1])	1·55460	1·56640	0·2957	0·0137	44·09	2·05
1·42309	1·42601	1·43053	0·2719	0·0069	39·42	1·00
1·43649	1·43956	1·44415	0·2934	0·0074	67·19	1·69
1·52034	1·52670	1·53629	0·2791	0·0113	49·96	2·02
1·51119	1·51596	1·52481	0·2827	0·0109	54·56	2·10
1·44815	1·45253	1·45965	0·2885	0·0102	37·51	1·32
1·45130	1·45539	1·46068	0·3013	0·0090	56·03	1·68
1·58599[3])	1·59819[1])		0·2906		39·52	(2·68)[1])
1·56800[1])	1·57903		0·2942		44·13	
1·56017	1·57008	1·58481[1])	0·2620	0·0147	50·82	2·87
1·44652	1·45207	1·46296	0·2171	0·0104	25·63	1·22
1·44019	1·44487	1·45584	0·2315	0·0106	30·56	1·40
1·43582	1·44036	1·45095	0·2409	0·0106	35·17	1·55
1·57071	1·57773		0·2562		39·20	
1·57370	1·58633	1·60956	0·2882	0·0219	47·55	3·62

obachtungen und denen anderer Beobachter; die Literaturangaben befinden sich in der Tabelle 1 bei denselben Verbindungen.

[3]) Interpoliert nach der Hartmannschen Formel.

sie ein bis zwei Einheiten der ersten Dezimale; man darf deshalb schliessen, dass auch diese bei vollkommener Reinheit der verwandten Substanzen noch kleiner werden würden. Der Wert der Zusammensetzungsdifferenz $r_D\ CH_2$ beträgt im Mittel 4·663 und ist mit Ausnahme von drei Bestimmungen aromatischer Substanzen, die mit dem Conradyschen Werte 4·603 nahezu identisch sind, höher als dieser.

Tabelle 3.

	$\mathfrak{M}_D$	Δ	$r_D\ CH_2$
Carbaminsäuremethylester	16·45		
Carbaminsäureäthylester	21·08	4·63	4·63
Carbaminsäureisobutylester	30·32	9·24	4·62
Carbaminsäureisoamylester	34·95	4·63	4·63
Isobutylformamid	29·16		
Isoamylformamid	33·78	4·62	4·62
Methylcarbaminsäuremethylester	20·96		
Methylcarbaminsäureäthylester	25·59	4·63	4·63
Äthylcarbaminsäureäthylester	30·39	4·80	4·80
Isobutylcarbaminsäureäthylester	39·62	9·23	4·62
Isoamylcarbaminsäureäthylester	44·24	4·62	4·62
Isoformanilidomethylester	40·82		
Isoformanilidoäthylester	45·62	4·80	4·80
n-Dipropylformamid	38·22		
Diisobutylformamid	47·54	9·32	4·61
Diisoamylformamid	56·83	9·29	4·65

	M_D	Δ	$r_D\,CH_2$
Phenylmethylformamid	39·88		
Phenyläthylformamid	44·48	4·60	4·60
Diäthylcarbaminsäureäthylester	39·58		
Diisoamylcarbaminsäureäthylester	67·55	27·97	4·66
Phenylmethylcarbaminsäureäthylester	50·34		
Phenyläthylcarbaminsäureäthylester	54·95	4·61	4·61
Nitrosodi-*n*-propylamin	37·73		
Nitrosodiisoamylamin	56·37	18·64	4·66
Nitrosomethylanilin	40.03		
Nitrosoäthylanilin	44·61	4·58	4·58
Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester	25·81		
Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester	30·67	4·86	4·86
Nitrosoäthylcarbaminsäureäthylester	35·28	4·61	4·61
Anthranilsäuremethylester	43·28		
Anthranilsäureäthylester	48·07	4·79	4·79
			Mittel 4·663

Berechnet man den Wert der Zusammensetzungsdifferenz zusammengehöriger Glieder der vierzehn homologen aliphatischen Urethane und Nitrourethane, die Brühl untersuchte, so zeigt sich, dass auch hier der Wert der Zusammensetzungsdifferenz r_D CH_2 stets grösser ist als 4·603. Er beträgt im Mittel bei den Brühlschen Beobachtungen 4·710, im Mittel bei den von mir untersuchten einundzwanzig Formamiden, Urethanen und Nitrosourethanen 4·659. Das Generalmittel bei sämtlichen obigen aliphatischen Carbonsäureamiden für r_D CH_2 ist 4·678, also nicht unbeträchtlich grösser als sich aus den Conradyschen Werten berechnet. Wir werden hierauf noch weiter unten zurückkommen.

Wie bereits von Brühl bei einer Reihe von isomeren Stickstoffverbindungen festgestellt worden ist[1]), findet sich auch hier: Sättigungs- und stamm-isomere Stickstoffverbindungen sind heterospektrisch. Das zeigt der Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen stamm-isomeren aliphatischen Urethane wie der sättigungs-isomeren Isoformanilidoester und Alkylformanilide.

Die spektrochemischen Konstanten des Stickstoffes in den Carbonsäureamiden.

Aus den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Daten wurde nun teils nach der Landoltschen Berechnungsmethode die Refraktion und Dispersion des Stickstoffatomes, teils nach der von Eykman[2]) die Refraktion und Dispersion ganzer Gruppen bestimmt.

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 227 und 238 (1895).
[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 157. 168. — Graham-Otto **II**, S. 634.

Meist wurde nach Landolt so verfahren, dass von den gefundenen Werten der Molekularrefraktionen und Dispersionen die spektrometrischen Konstanten der mit dem Stickstoff noch verbundenen andern Atome abgezogen wurden, unter Zugrundelegung der Conradyschen Werte für r_D[1]) und der Brühlschen für r_α und $r_\gamma - r_\alpha$[2]). Die Refraktion und Dispersion des Stickstoffs wurde somit als die einzige Variable bei der jeweiligen Berechnung angenommen, eine Annahme, die zweifellos nicht den Tatsachen entspricht, für die spätere Verwertung des gefundenen Zahlenmaterials jedoch bequemer ist.

Wir wenden uns zunächst den aliphatischen Säureamiden zu. Die folgende Tabelle 4 gibt die optischen Konstanten des Stickstoffes in primären, sekundären und tertiären Formylaminen und Urethanen. Unter Δ ist die Differenz zweier aufeinanderfolgender Refraktionskonstanten angegeben; sie ist in sämtlichen Fällen positiv:

Tabelle 4.

Optische Konstanten des Stickstoffes in primären, sekundären, tertiären aliphatischen a) Formylaminen.

Name	Formel	r_α	Δ	r_α	Δ	$r_\gamma - r_\alpha$
Formamid	CH_3ON	**2·508**		**2·644**		**0·122**
Isobutylformamid	$C_5H_{11}ON$	2·684		2·802		0·153
Isoamylformamid	$C_6H_{13}OH$	2·693	+ 0·009	2·819	+ 0·017	0·152
Mittel:		**2·689**		**2·811**		**0·153**
n-Dipropylformamid	$C_7H_{15}OH$	2·512		2·656		0·185
Diisobutylformamid	$C_8H_{19}ON$	2·700	+ 0·188	2·775	+ 0·119	0·214
Diisoamylformamid	$C_{11}H_{23}ON$	2·808	+ 0·108	2·862	+ 0·087	0·193
Mittel:		**2·673**		**2·762**		**0·197**
b) Urethanen.						
Carbaminsäuremethylester	$C_2H_5O_2N$			2·223		
Carbaminsäureäthylester	$C_3H_7O_2N$			2·250	+ 0·027	
Carbaminsäureisobutylester	$C_5H_{11}O_2N$			2·284	+ 0·034	
Carbaminsäureisoamylester	$C_6H_{13}O_2N$			2·311	+ 0·037	
Mittel:				**2·267**		
Methylcarbaminsäuremethylester	$C_3H_7O_2N$	2·031		2·125		0·093
Äthylcarbaminsäureäthylester	$C_5H_{11}O_2N$	2·189	+ 0·158	2·349	+ 0·224	0·091
Isobutylcarbaminsäureäthylester	$C_7H_{15}O_2N$	2·327	+ 0·138	2·378	+ 0·029	0·109
Isoamylcarbaminsäureäthylester	$C_8H_{17}O_2N$	2·436	+ 0·109	2·390	+ 0·012	0·098
Mittel:		**2·246**		**2·308**		**0·098**
Diäthylcarbaminsäureäthylester	$C_7H_{15}O_2N$	2·337		2·333		0·089
Diisoamylcarbaminsäureäthylester	$C_{13}H_{27}O_2N$	2·681	+ 0·244	2·690	+ 0·257	0·113
Mittel:		**2·509**		**2·511**		**0·101**

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 210 (1889). [2]) Diese Zeitschr. **7**, 191 (1891).

Die Erscheinung, dass die Refraktionskonstante des Stickstoffes in den homologen Reihen obiger Säureamide wächst, ist eine selbstverständliche Folge des zuerst gefundenen Satzes, dass der Wert der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 für die vorliegenden organischen Stickstoffverbindungen etwas grösser ist als die auf Grund der Conradyschen Werte berechnete Zahl. Denn da infolgedessen zu kleine Werte für die Atomrefraktionen von Kohlenstoff oder Wasserstoff eingesetzt wurden, so muss mit steigendem Molekulargewicht die Abweichung wachsen, die Refraktionskonstanten des Stickstoffs müssen grösser werden. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei fast allen andern untersuchten Homologen.

Bei obigen aliphatischen Acylaminen wurden als Mittelwerte gefunden:

Tabelle 5.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Primäre Formylamine	2·508	2·644	0·122
Primäre Urethane	—	2·267	—
Sekundäre Formylamine	2·689	2·811	0·153
Sekundäre Urethane	2·246	2·308	0·098
Tertiäre Formylamine	2·673	2·762	0·197
Tertiäre Urethane	2·509	2·511	0·101

Aus der Zusammenstellung ergibt sich zunächst, dass die optischen Konstanten des Stickstoffes in den Urethanen kleiner sind als in den entsprechenden Formylaminen. Die Differenz geht durchweg über die Fehlergrenze hinaus und ist in den primären nicht wesentlich grösser als in den tertiären Acylaminen.

Vergleichen wir die obigen Werte in den tertiären Verbindungen mit den Werten in den von Brühl bestimmten tertiären aliphatischen Säureamiden[1]):

Tabelle 6.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Tertiäre Urethane (Schmidt)	2·509	2·511	0·101
Dimethylacetamid (Brühl)	2·385	2·480	0·174
Dimethylformamid (Brühl)	2·596	2·713	0·195
Tertiäre Formylamine (Schmidt)	2·673	2·762	0·197
Dimethylchlorformamid (Brühl)	2·685	2·768	0·175
Dimethyloxaminsäureäthylester (Brühl)	2·876	2·876	0·246

so tritt das Schwanken sämtlicher optischen Werte der Acylamine, namentlich aber der Dispersion deutlich hervor. Im Dimethyloxamin-

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 587 (1898).

säureäthylester ist die Dispersionskonstante zwei- und einhalbmal grösser als in den tertiären Urethanen. Wir schliessen hieraus, dass die Atomrefraktion und Dispersion des Stickstoffes in den aliphatischen Carbonsäureamiden abhängig ist von der Art des mit dem Stickstoff verbundenen Säurerestes.

Vergleicht man mit den in Tabelle 5 und 6 gegebenen Zahlen die optischen Konstanten des Stickstoffes in den primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen, wie sie Brühl festgestellt hat, nämlich:

Tabelle 7.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Primäre Amine	2·31	2·45	0·074
Sekundäre Amine	2·60	2·65	0·135
Tertiäre Amine	2·92	3·00	0·191

so zeigt sich, dass die Werte für die Refraktion und Dispersion bei den Urethanen durchgehends niedriger sind als bei den letztern, bei den Formylaminen dagegen mit Ausnahme der Refraktionswerte der tertiären Verbindungen höher sind als bei den Aminen. Bei dem Dimethyloxaminsäureäthylester sind die Refraktionswerte denen der tertiären Amine fast gleich, der Dispersionswert ist beträchtlich grösser.

Brühl hat aus seinen Untersuchungen bei organischen Carbonsäureamiden folgende Schlussfolgerung gezogen[1]):

„Die spektrischen Konstanten des Stickstoffes sekundärer und tertiärer Amide sind etwas kleiner als diese Konstanten sekundärer und tertiärer Amine. — Da die tertiären Amine grössere Konstanten aufweisen als sekundäre, und diese grössere als primäre, so ergibt sich, dass die Oxydation eines mit Stickstoff vereinigten Restes CH_2 zu CO (Übergang von Amin zu Amid) einen ähnlichen optischen Effekt ausübt, wie die Verminderung der Anzahl mit dem Stickstoff unmittelbar vereinigter Kohlenstoffatome.

Wie die in den Tabellen 5, 6 und 7 enthaltenen Zahlen zeigen, trifft obige Regel in ihrer allgemeinen Fassung nicht zu; denn die spektrischen Konstanten des Stickstoffes in den sekundären Formylaminen, sowie die Dispersionskonstanten des Stickstoffes in den tertiären Formylaminen und dem Dimethyloxaminsäureester sind grösser als in den betreffenden Aminen.

Da somit der Brühlschen Regel eine Allgemeinbedeutung nicht zukommt, so kann aus dem Umstande, dass die spektrischen Konstanten

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 648 (1898).

des Formamids grösser sind als in den primären Aminen, kein Rückschluss auf die Konstitution des Formamids gezogen werden[1]).

Bei den aromatischen Carbonsäureamiden tritt ein sehr beträchtlicher Unterschied zwischen den spektrischen Konstanten des Stickstoffes in den sekundären und tertiären Formylaminen und Urethanen hervor. Während die Konstanten bei den aliphatischen Verbindungen nahezu gleich sind, unterscheiden sich die Refraktionswerte der sekundären von den tertiären Verbindungen bei den Urethanen um eine ganze Einheit, und die Dispersion sinkt bei den tertiären Urethanen auf ein Drittel des Wertes, den sie in den tertiären Aminen hat. Es wurde gefunden:

Tabelle 8.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Phenylformamid	—	3·45	—
Phenylmethylformamid	2·69	3·00	0·59
Phenyläthylformamid	2·74	2·99	0·53
Phenylcarbaminsäureäthylester	—	3·45	—
Phenylmethylcarbaminsäureäthylester	2·48	2·56	0·37
Phenyläthylcarbaminsäureäthylester	2·51	2·58	0·34
Sekundäre aromatische Amine (Brühl)	3·408	3·590	0·815
Tertiäre aromatische Amine (Brühl)	4·105	4·363	1·105

Ob nun die bedeutende Differenz zwischen den Refraktionswerten obiger sekundärer und tertiärer Carbonsäureamide durch die Annahme erklärt werden kann, dass die sekundären zum Teil isomerisiert wären und infolge der Bildung der Gruppe $C:N—OH$ eine grössere Refraktion zeigen, wird sich auf spektrochemischem Wege wegen des starken Schwankens der spektrischen Konstanten des Stickstoffes in den verschiedenen Carbonsäureamiden nicht mit Sicherheit feststellen lassen.

Es mag jedoch darauf hingewiesen werden, dass die spektrischen Konstanten des Stickstoffes in den Isoformanilidoäthylestern erheblich höher sind als im Phenylcarbaminsäureäthylester und auch im Formanilid:

Tabelle 9.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Isoformanilidomethylester	—	4·53	—
Isoformanilidoäthylester	4·69	4·74	0·78

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 588 (1898).

was im Verein mit dem Umstande, dass, wie ich nachwies[1]), Phenylformamid sich gegenüber Phenylisocyanat wie ein normales Säureamid verhält, nicht zugunsten der Formulierung $C_6H_5N:CH(OH)$ spricht.

Nitrosoverbindungen.

Die folgende Tabelle gibt die optischen Konstanten der N_2O-Gruppe in den von mir untersuchten Nitrosoaminen und Nitrosoalkylurethanen unter Benutzung der bisher gemachten fremden Beobachtungen.

Tabelle 10.

Optische Konstanten der N_2O-Gruppe in tertiären Nitrosoaminen.

Name	Formel	r_α	Δ	r_D	Δ	$r_\gamma - r_\alpha$
Nitrosodimethylamin	$C_2H_6ON_2$	7·81 [2])		8·00 [2])		0·54 [2])
Nitrosodiäthylamin	$C_4H_{10}ON_2$	7·75 [2])	— 0·06	7·92 [2])	— 0·08	0·54 [2])
Nitrosodi-*n*-propylamin	$C_6H_{14}ON_2$	7·878	+ 0·12	8·005	+ 0·09	0·564
Nitrosodiisobutylamin	$C_8H_{18}ON_2$	8·03 [2])	+ 0·16	8·14 [2])	+ 0·13	0·61 [2])
Nitrosodiisoamylamin	$C_{10}H_{22}ON_2$	8·114	+ 0·08	8·238	+ 0·09	0·498
Mittel:		**7·916**		**8·061**		**0·550**
Nitrosomethylanilin	$C_7H_8ON_2$	8·63		8·98		1·43 [2])
Nitrosoäthylanilin	$C_8H_{10}ON_2$	8·67	+ 0·04	8·96	+ 0·02	
Mittel:		**8·65**		**8·97**		
Nitrosomethylcarbaminsäuremethylester	$C_3H_6O_3N_2$	7·93		8·03		0·79
Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester	$C_4H_8O_3N_2$	8·29	+ 0·36	8·29	+ 0·26	0·50
Nitrosoäthylcarbaminsäuremethylester	$C_4H_8O_3N_2$			8·39	+ 0·10	
Nitrosoäthylcarbaminsäureäthylester	$C_5H_{10}O_3N_2$	8·31	+ 0·02	8·29	— 0·10	0·53
Mittel:		**8·18**		**8·25**		**0·61**

Die optischen Konstanten der N_2O-Gruppe in den aliphatischen Nitrosoaminen und in den aliphatischen Nitrosoalkylurethanen sind nahezu gleich, ein Beweis für die normale Konstitution der letztern[3]). Auch bei den obigen homologen aliphatischen Nitrosoaminen und Nitrosoalkylurethanen zeigt sich die schon besprochene Erscheinung, dass die refraktometrischen Konstanten mit dem Molekulargewicht zunehmen.

Die Werte der optischen Konstanten der N_2O-Gruppe in den tertiären aliphatischen Nitrosoaminen sind nahezu identisch mit den Brühlschen Werten.

Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die optischen Konstanten des Stickstoffes in einer Reihe von Anthranilsäurederivaten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2480.

[2]) Aus den Brühlschen Angaben entnommen.

[3]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2461; **36**, 3637.

Tabelle 11.

Optische Konstanten des Stickstoffes und der N_2O-Gruppe in Anthranilsäurederivaten und im *o*-Methylamidobenzaldehyd.

	r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Nitrosomethylanthranilsäuremethylester (N_2O)	9·01	9·09	1·21
Formylanthranilsäuremethylester		4·79	
Anthranilsäuremethylester		4·71	
Anthranilsäureäthylester	4·64	4·90	2·08
Methylanthranilsäuremethylester		5·49	
N-Methyl-*o*-amidobenzaldehyd		6·29	
Vergleichszahlen:			
Nitrosomethylanilin	8·63	8·98	1·43
Formanilid		4·16	
Isoformanilidoäthylester		4·74	

Aus der obigen Zusammenstellung geht hervor, dass viele der untersuchten *o*-Disubstitutionsprodukte des Benzols höhere optische Konstanten aufweisen als die zugehörigen, nicht substituierten, stickstoffhaltigen Verbindungen; die Abweichung, die beim Nitrosomethylanthranilsäuremethylester unbedeutend ist, nimmt bei den Anthranilsäureestern und besonders beim *N*-Methylamidobenzaldehyd Werte an, die weit über die üblichen Zahlen hinausgehen. Gleichzeitig wächst die Dispersion in ausserodentlichem Masse und erreicht in den Anthranilsäureestern eine Höhe, die sie sonst nur in Verbindungen mit vier Doppelbindungen, wie den Zimtsäurederivaten, zu haben pflegt.

Die Erscheinung, dass die optischen Konstanten von in *o*-Stellung substituierten Stickstoffverbindungen besonders gross sind, ist keineswegs allgemeiner Art. Die optischen Konstanten des *o*-Toluidins[1]), α-Methylpiperidins[2]), *o*-Nitrotoluols[3]) unterscheiden sich nicht wesentlich von den Gruppenkonstanten, die des Dimethyl-*o*-toluidins[4]) sind sogar erheblich kleiner.

Die abnorme Refraktion der Anthranilsäureester, die ich zuerst beobachtete, hat Brühl durch die Annahme erklärt[5]), dass ganz allgemein die Gruppierung:

$$\begin{array}{l} C—COR \\ \| \\ C—NR'R'' \end{array}$$

die spektrochemischen Konstanten der betreffenden Verbindung erhöhe. Er hat die Anthranilsäureester und die andern ähnlichen Verbindungen verglichen mit dem β-Amidokrotonsäureester, dessen Refraktions- und

[1]) Brühl, Diese Zeitschr. **16**, 501 (1895). [2]) loc. cit. S. 502.
[3]) Diese Zeitschr. **25**, 582 (1898). [4]) Diese Zeitschr. **16**, 505 (1895).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3639.

Dispersionskonstanten gleichfalls anomal sind. Ich hatte dagegen angenommen, dass die Ursache in der besondern Konstitution des Aminrestes begründet sei[1]), meine speziellen Ansichten darüber jedoch mangels ausreichender Beweise nicht entwickelt. Später glaubte ich, der Brühlschen Auffassung beipflichten zu müssen, besonders deshalb, weil die spektrochemischen Konstanten des Amidoessigesters, der obige Gruppierung nicht enthält, nicht anomal sind[2]).

Im folgenden glaube ich nun zeigen zu können, dass meine ursprüngliche Auffassung richtig ist, und gleichzeitig eine Erklärung für das anomale Verhalten der Substanzen geben zu können.

Vergleicht man die gefundenen Molekularrefraktionen der obigen Verbindungen mit den auf Grund der Conradyschen Werte berechneten und andern physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen: Körperfarbe und Basizität, so findet man folgendes:

Tabelle 12.

$\mathfrak{M}_D$ gef.	$\mathfrak{M}_D$ ber.	Differenz	Körperfarbe	Basizität
			Acetanthranil:	
ca. 43·80	**43·60**[3])	ca. + 0·2	farblos	neutral
			Nitrosomethylanthranilsäuremethylester:	
51·21	**51·09**	+ 0·12	—	neutral
			Formylanthranilsäuremethylester:	
48·15	46·81[4])	+ 1·34	farblos	neutral (verhält sich wie eine sehr schwache Säure)
			Anthranilsäuremethylester:	
43·28	41·78	+ 1·50	fast farblos	basisch
			Anthranilsäureäthylester:	
48·07	46·38	+ 1·69	fast farblos	basisch
			Methylanthranilsäuremethylester:	
48·66	46·76	+ 1·90	schwach gelb	stärker basisch
			N-Methyl-*o*-amidobenzaldehyd:	
43·18	40·47	+ 2·71	gelb	Salze farblos, durch Wasser hydrolysierbar
			N-Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd:	
			gelb	Salze farblos, durch Wasser nicht hydrolysiert

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2463.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 202.

[3]) Die Molekularrefraktion ist berechnet unter Zugrundelegung der der Isatosäure entsprechenden Formulierung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-O \\ | \\ N=CCH_3 \end{matrix}\right.$ und des aus den Isoformanilidoestern abgeleiteten Wertes $\mathfrak{r}_D$ $N\left\langle\begin{matrix} /\!/C \\ Ph \end{matrix}\right. = 4{\cdot}64$.

[4]) Unter Zugrundelegung des von mir gefundenen Wertes $\mathfrak{r}_D$ $N\left\langle\begin{matrix} Ph \\ -CHO \\ H \end{matrix}\right. = 3{\cdot}45$. Als refraktometrische Konstanten des Stickstoffes in den übrigen Verbindungen wurden die entsprechenden Konstanten aromatischer Amine eingesetzt.

Zunächst fällt folgendes auf: In der obigen Reihe steigt die Differenz zwischen beobachteter und gefundener Molekularrefraktion im Sinne der Aufeinanderfolge. Schon dieser Umstand spricht gegen die Brühlsche Annahme, dass der Grund der Anomalie in dem Vorhandensein der Gruppierung $\begin{array}{l} C-CO \\ \| \\ C-N \end{array}$ zu suchen sei. Da diese Gruppierung bei allen obigen Substanzen vorhanden ist, sollte die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werten auch bei allen Gliedern der Reihe die nämliche sein.

Mit der Zunahme der Differenz treten nun zwei auffällige Erscheinungen ein: die Verbindungen werden farbig, und die Basizität der Amidogruppe steigt.

Der Methylanthranilsäureester ist sehr schwach gelb gefärbt; die Amidogruppe hat bei dieser Substanz den stärksten positiven Charakter von allen untersuchten Anthranilsäurederivaten; dementsprechend ist auch die Differenz am grössten.

Der Monomethyl- und Dimethyl-*o*-amidobenzaldehyd sind intensiv gelb gefärbt, ihre Salze sind farblos; die Differenzen sind hier am höchsten.

Die Beziehungen zwischen Farbe und Basizität finden sich in ähnlicher gleichen Weise beim *o*-Nitranilin und seinen Derivaten wieder:

Name	Körperfarbe	Basizität
o-Nitroacetanilid	schwach hellgelb	neutral (mit schwachsauren Eigenschaften)
o-Nitranilin	orangegelb	sehr schwach basisch
o-Nitromethylanilin	rote Nadeln	stärker basisch; Salze farblos, werden durch Wasser teilweise zerlegt
o-Nitrodimethylanilin	gelbrote Blättchen	stärker basisch; Salze farblos, werden durch Wasser teilweise zerlegt.

Es liegen hier offenbar genau dieselben Verhältnisse vor wie bei den Nitrophenolen, Phenolaldehyden, Phenolketonen, Phenolcarbonsäuren und ihrer Derivate, über die Hantzsch in eingehender Weise berichtet hat[1].

Auch bei den oben besprochenen Körpergruppen liegen Repräsentanten tautomerer Verbindungen vor. Da Hantzsch die Nitraniline in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen will[2], so beschränke ich die Erörterung auf die von mir untersuchten Substanzen. Die Isomerisation erfolgt hier offenbar im Sinne der Schemata:

$$C_6H_4\begin{cases} -COR \\ -NR'R'' \end{cases} \rightleftarrows C_6H_4\begin{cases} =C\begin{matrix} <R \\ <O \end{matrix} \\ =N\diagup \\ \quad R'R'' \end{cases},$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3072 u. 3080.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3076.

wo R', R'': H oder Alkyl, R: H oder Oxyalkyl bedeutet. Wollen wir uns nun über die quantitativen Verhältnisse bei dieser Isomerisation eine Vorstellung bilden, so nehmen wir zunächst an, die Isomerisation erfolgte bei Gegenwart von (Spuren) Wasser über ein Zwischenglied:

$$C_6H_4\begin{cases}-COR\\-N R'R''\end{cases} \rightleftarrows C_6H_4\begin{cases}=C<^{R}_{O.\overset{+}{H}}\\=N R'R''.\overline{OH}\end{cases} \rightleftarrows C_6H_4\begin{cases}=C<^{R}_{O}\\=N R'R''\end{cases}.$$

Wir sehen, dass in diesem Zwischenglied eine saure Gruppe $=\overline{C}<^{R}_{O.\overset{+}{H}}$ und eine basische Gruppe $=\overset{+}{N}R'R''.\overline{OH}$ vorhanden sind.

Da nun die Reaktionen zwischen Säuren und Basen Ionenreaktionen sind, so muss die Gesamtwechselwirkung zwischen beiden Gruppen proportional sein den Ionenkonzentrationen.

Bezeichnen wir nun mit c, c' die betreffenden Ionenkonzentrationen, mit c'' die Konzentration des gebildeten intermolekularen Salzes, so lautet die Gleichgewichtsbedingung für obige Isomerisationsreaktion unter der Voraussetzung, dass sich die Konzentration des Wassers nicht ändert:

$$\frac{c^2_{CRO.H}\cdot c'^2_{NR'R''.OH}}{c''_{CRONR'R''}} = k,$$

$$c''_{CRONR'R''} = \frac{c^2_{CRO.H}\cdot c'^2_{NR'R''.OH}}{k}.$$

Man darf annehmen, dass k für die obige Körperklasse annähernd konstant ist, da die Reaktion bei allen Verbindungen in der Wasserbildung und der Vereinigung ähnlicher Reste besteht. Dann ist also die Menge des gebildeten chinoiden Isomeren nur abhängig von der Stärke der Ionisation jeder der beiden Gruppen.

Je grösser also die Basizität des $NR'R''$-Restes bei den obigen Verbindungen, je grösser die Acidität des COR-Restes ist, um so mehr muss sich das Gleichgewicht zugunsten der Bildung des chinoiden Körpers verschieben[1]).

Von Verbindungen, welchen die obige chinoide Konstitution zukommt, ist auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen zu erwarten: 1. dass sie gefärbt sind, 2. dass die spektrischen Konstanten in ihnen weit höhere Werte haben müssen als in den nichtchinoiden Verbin-

[1]) Wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass, wenn die Stärke der einen Gruppe die der andern sehr überwiegt, die immer vorhandene gegenseitige Schwächung der beiden Gruppen so weit gehen kann, dass der basische oder saure Charakter der einen getilgt erscheint. Winkelblech, Diese Zeitschr. **36**, 546 (1901).

dungen. Eine genaue Berechnung dieser Konstanten ist auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse nicht möglich, wir können nur sagen, dass sie sehr hohe Werte haben müssen, da in den chinoiden Verbindungen drei Kohlenstoffdoppelbindungen und eine Stickstoffkohlenstoffdoppelbindung, letztere in direkter Bindung mit dem Benzolkerne, vorhanden sind.

Die Stärke der Färbung und die Grösse der Differenz zwischen beobachteter und der für die nichtchinoide Form berechneter Molekularrefraktion müssen wir demnach als ein Mass für die Menge des gebildeten chinoiden Isomeren betrachten.

Wir wollen nun das Resultat obiger Überlegungen zunächst auf die Anthranilsäurederivate anwenden. Von diesen ist der Formylanthranilsäureester ebenso wie das *o*-Nitroacetanilid eine schwache Säure. Eine intramolekulare Salzbildung kann hier wegen des sauren Charakters der Acylamingruppe nicht eintreten; die Verbindungen gehören deshalb in eine andere Klasse, nämlich in die Klasse der Nitrophenole, Oxaldehyde usw. von Hantzsch.

Bei den übrigen Anthranilsäurederivaten steigen entsprechend der Theorie mit wachsender Basizität der Amidogruppe die optischen Konstanten, und es tritt Färbung auf. Bei dem Acetanthranil und dem Nitrosomethylanthranilsäuremethylester, bei denen eine chinoide Formulierung der vorgeschlagenen Art unmöglich ist[1]), sind die Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Refraktion minimal, sie wachsen mit der Zunahme der Basizität der $NR'R''$-Gruppe und erreichen im Methylanthranilsäuremethylester fast den zehnfachen Wert.

Bei den *o*-Amidobenzaldehyden steht statt der Carboxalkylgruppe der Anthranilsäureester die Formylgruppe; diese hat einen stärker sauren Charakter als die Carboxalkylgruppe, was sich z. B. in dem verschiedenen Verhalten des Formylessigesters und Malonsäureesters zeigt, von denen nur der erstere in Alkalien löslich ist.

Nach unsern Überlegungen müssen somit bei den *o*-Amidobenzaldehyden die Mengen der chinoiden Formen grösser sein als bei den Anthranilsäureestern, und dementsprechend muss auch hier die Differenz zwischen beobachteter und gefundener Molekularrefraktion eine grössere, die Färbung eine stärkere sein, was in der Tat zutrifft.

---

[1]) Mit der Formulierung $C_6H_4\begin{matrix}=CO\\=N.COCH_3\end{matrix}$, die das Acetanthranil in die Reihe der Staudingerschen Ketone einreihen würde, ist die Farblosigkeit der Verbindung nicht zu vereinbaren. Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1735.

Dass der Amidoessigsäureäthylester eine normale Molekularrefraktion zeigt[1]), ist nach den voraufgegangenen Ausführungen selbstverständlich; denn bei diesem liegt die Möglichkeit einer chinoiden Formulierung wie bei den Anthranilsäurederivaten nicht vor. Für eine Isomerisierung der Verbindung im Sinne des Schemas:

$$CH_2\langle{}^{COOR}_{NH_2} \longrightarrow HC\langle{}^{C-OR}_{NH_3}\rangle O$$

ist aber kein Grund vorhanden, da die Acidität der Carboxäthylgruppe im Glycinester jedenfalls ausserordentlich gering ist.

Dagegen ist beim β-Amidokrotonsäureester eine Isomerisierung derselben Art wie bei den Anthranilsäureestern möglich, und aus der Erhöhung der optischen Konstanten des β-Amidokrotonsäureesters ist deshalb zu schliessen, dass auch hier teilweise Isomerisation vorliegt.

Löst man die freien, gelben *o*-Methylamidobenzaldehyde in Säuren, so treten ganz dieselben Erscheinungen ein wie bei den alkylierten Nitroanilinen: die Lösungen in mässig konzentrierten, stärkern Säuren sind farblos. Es erfolgt hier offenbar Rückbildung der chinoiden in die nichtchinoide Form gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{CH}_{N(CH_3)_2}\rangle O + HCl = C_6H_4\langle{}^{CHO}_{N(CH_3)_2HCl}.$$

Ganz entsprechend dem Resultate obiger Überlegungen ist auch die Dispersion bei den Anthranilsäureestern abnorm hoch, beim Nitrosomethylanthranilsäuremethylester dagegen normal.

Wir schliessen, dass die beobachteten Erscheinungen durch die Annahme, dass in den Anthranilsäureestern und den *N*-Methyl-*o*-amidobenzaldehyden tautomerisierbare Verbindungen vorliegen, eine vollkommene, einleuchtende Erklärung finden, dass dagegen die Brühlsche Erklärung, die spektrische Anomalie dieser Substanzen sei lediglich durch die Gruppierung $COR-C{=}C-N$ bedingt, nicht zutreffend sein kann.

Daraus folgt naturgemäss, dass alle Einwände, die Brühl auf Grund der Nichtableitbarkeit der spektrischen Daten des Anthranils aus den Anthranilsäureestern gegen die Formel $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}$ des Anthranils gemacht hat, hinfällig sind.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 202.

Zusammenfassung.

Ich gebe die sämtlichen Mittelwerte der optischen Konstanten des Stickstoffes und der N_2O-Gruppe, erhalten als Restbeträge nach Abzug der Summe der Atomrefraktionen, bzw. -dispersionen der andern Elemente.

		r_α	r_D	$r_\gamma - r_\alpha$
Primäre aliphatische Formylamine	N	2·51	2·64	0·12
„ „ Urethane	N		2·27	
Sekundäre „ Formylamine	N	2·69	2·81	0·15
„ „ Urethane	N	2·25	2·31	0·10
Tertiäre „ Formylamine	N	2·67	2·76	0·20
„ „ Urethane	N	2·51	2·51	0·10
Sekundäre aromatische Formylamine	N		4·16	
„ „ Urethane	N		3·45	
Tertiäre „ Formylamine	N	2·72	3·00	0·56
„ „ Urethane	N	2·50	2·57	0·36
„ aliphatische Nitrosamine	N_2O	7·92	8·06	0·55
„ aromatische „	N_2O	8·65	8·97	1·43
Nitrosoalkylurethane	N_2O	8·18	8·25	0·61
Isoformanilidoester	$N\langle{}^{C}_{Ph}$		4·64	0·71

Fassen wir die andern Ergebnisse noch kurz zusammen, so hat sich folgendes gezeigt:

1. Bei den homologen aliphatischen Formylaminen, Urethanen und Nitrosoaminen ist der Wert der Zusammensetzungsdifferenz r_D CH_2 grösser als sich aus den Conradyschen Werten berechnet. Dementsprechend steigen in diesen Reihen die als Restbeträge erhaltenen Refraktionskonstanten des Stickstoffes mit dem Molekulargewicht.

2. Die Atomrefraktion und -dispersion des Stickstoffes in den Säureamiden ist abhängig von der Art des mit dem Stickstoff verbundenen Säurerestes. Sie ist bald kleiner, bald grösser als in den zugehörigen Aminen.

3. Die bei den Anthranilsäurederivaten und den Methyl-*o*-amidobenzaldehyden beobachteten Erscheinungen finden durch die Annahme, dass hier tautomerisierbare Verbindungen im Sinne des Schemas:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COR\\NR'R''\end{matrix}\right. \rightleftarrows C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CR\\NR'R''\end{matrix}\right\rangle O$$

vorliegen, eine vollkommene Erklärung. Die hier vorkommenden Verhältnisse sind offenbar dieselben wie bei den Nitranilinen.

Bonn, Januar 1907.

Entstehung von Kristallen unter seltsamen Verhältnissen.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

Eine Glasplatte wurde übergossen mit einer dünnen Schicht einer Auflösung von 30 g Gelatine in 400 ccm Wasser, welcher 5 g doppeltchromsaures Kalium zugesetzt worden waren. Diese war nach etwa zehn Stunden getrocknet und hatte eine klare kristallfreie Schicht gegeben. Ein Kontrollversuch hatte ergeben, dass hierzu annähernd das Maximum des Salzgehaltes (für die gerade verwendete Gelatinesorte) benutzt worden war. Denn eine geringe Vermehrung des Salzgehaltes führte zur Kristallbildung in der trocknenden Schicht.

Bringt man einen Wassertropfen darauf, so zieht dieser langsam das Salz aus der Umgebung, wodurch ein kaum gefärbter Hof entsteht. Zum Schluss, d. h. wenn die entstandene Bichromatlösung (auch durch Verdunstung des Wassers) zu konzentriert geworden ist, geht die Diffusion zum Teil wieder rückwärts. — Das sind Vorgänge, welche zu erwarten waren.

Daneben ist ein unerwartetes Anderes zu beachten: Etwa eine halbe Minute, nachdem der Wassertropfen aufgesetzt worden ist, sieht man rings um ihn herum einen dünnen Kreis einer Trübung. Es sind zahllose feine Kristalle, welche dort entstehen. Dieser Kristallhof zieht allmählich immer weiter vom Wassertropfen weg. Die oben beschriebene salzarme Zone, welche immer breiter wird, lagert sich dazwischen. In einem Fall hatte der eingetrocknete Wassertropfen beim Schluss des Versuchs 5 mm Durchmesser, die salzarme Zone 5 mm Breite, und darum lag die Kristallzone mit 1 mm Breite.

Die Platte bleibt, wie sie beim Eintrocknen des Tropfens war: Der Kristallhof bleibt bestehen.

Ein Tropfen einer $1\,^0/_0$igen Chlornatriumlösung erzeugt fast die gleiche Erscheinung. Ebenso $5\,^0/_0$ige Kaliumbichromatlösung. Bei kon-

zentriertern Salztropfen wird die Breite des Kristallhofes immer geringer.

Ich vermutete, die Anreicherung der den Tropfen umgebenden Atmosphäre mit Wasser veranlasse vielleicht auf diesem Wege das Salz zu einem Austritt aus der Gelatine. Bei einem solchen Austritt war die Kristallisation mit Sicherheit zu erwarten. — Zur Kontrolle wurde eine Bichromat—Gelatineplatte teilweise mit einem 6%igen Kollodion übergossen und die Schicht gut trocknen gelassen. Beim Einlegen der Platte in Wasser trat die schmale Kristallzone unter dem Kollodionhäutchen an dessen Grenzen auf. Die Vermutung war also falsch. Der Anstoss zur Kristallisation konnte in diesem Fall nur auf dem Wege durch die Gelatineschicht erfolgt sein.

Neue Versuche über die Molekulargrösse des Jods und die ebullioskopische Bestimmung relativ flüchtiger Stoffe.

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

Nachdem man vorher die verschiedene Färbung, mit welcher Jod sich löst, auf die Association von Jodatomen zu verschieden grossen Molekülen zurückgeführt hatte, habe ich zuerst 1890 gezeigt[1]), dass dem Jod in braunen ätherischen, sowie violetten Schwefelkohlenstofflösungen das Molekulargewicht $J_2 = 254$ zukommt.

In einer gemeinschaftlich mit A. Stock ausgeführten Arbeit[2]) wurde dieses Molekulargewicht für alle sich normal verhaltenden Lösungsmittel bestätigt. Wo Abweichungen stattfanden, liessen sich diese auf sekundäre Einflüsse zurückführen.

Im Gegensatz zu G. Krüss und E. Thiele[3]), welche nicht nur in Äther und Schwefelkohlenstoff, sondern auch in Benzol und Chloroform nach der Siedemethode Werte erhielten, die gut auf das Molekulargewicht J_2 stimmten, fanden wir in den beiden letztern Lösungsmitteln erheblich höhere Molekularwerte, konnten aber zeigen, dass dies durch Mitverflüchtigung von Jod gerechtfertigt erscheint.

Unter der Voraussetzung, dass die Moleküle des Jods in der Lösung und im Dampfe die gleiche Grösse haben, was dadurch erwiesen wird, dass bei den Siedepunktsbestimmungen sich die Erhöhungen proportional mit den Konzentrationen ändern, wurden die Werte durch Korrektion auf die normale Grösse zurückgeführt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 76 (1890).

[2]) Diese Zeitschr. **17**, 107 (1895).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 52 (1894).

Bei nichtflüchtigen gelösten Substanzen ergaben sich die Siedepunktserhöhungen, Δ, nach der einfachen Gleichung:

$$\Delta = \frac{K.g}{M}, \text{ worin}$$

g = die Gramme Substanz auf 100 g Lösungsmittel,
M = das Molekulargewicht der gelösten Substanz,
K = die molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel bezeichnen.

Bei gleichzeitiger Verflüchtigung von Jod mit dem Lösungsmittel wird aber:

$$\Delta = \frac{(1-\alpha).K.g}{M}$$

oder:

$$M = \frac{(1-\alpha).K.g}{\Delta},$$

worin α das Verhältnis der Jodkonzentration in Dampf und Lösung bedeutet. Bei gefrierenden Lösungsmitteln ist die Flüchtigkeit von Jod natürlich ohne Einfluss; die gleichwohl auftretenden anormal hohen Werte bei Bestimmung des Jods in Benzol konnten wir in analoger Weise darauf zurückführen, dass Jod mit Benzol feste Lösungen bildet.

Bezeichnet man auch hier wieder das Verhältnis der Jodkonzentration der festen und flüssigen Lösungen mit α, so wird nach der Korrektionsgleichung:

$$M = \frac{(1-\alpha).K.g}{\Delta}$$

wiederum das Molekulargewicht $J_2 = 254$ erhalten.

Soweit ich sehe, wird meine Annahme, dass in den violetten Lösungen J_2 frei ist, in dem braunen Jod aber Verbindungen von J_2 mit dem Lösungsmittel vorhanden sind, immer mehr als zu Recht bestehend anerkannt.

Eine Bestätigung des Moleküls J_2 lieferten auch die Untersuchungen von Biddle[1]) durch direkte Messung der Dampfdruckverminderung in einem Differentialmanometer, sowie die Messung des osmotischen Drucks von alkoholischen Jodlösungen nach dem Verfahren von Pfeffer.

Weiterhin hat F. Strömholm[2]) schöne Bestätigungen für das Molekül J_2 geliefert.

Hier mögen einige kryoskopische Bestimmungen des Jods hinzugefügt werden, welche ich zusammen mit F. Kirchhoff in Benzophenol, Benzil und Thymol ausgeführt habe, die ebenfalls das Molekül J_2 bestätigen.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **29**, 341 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **44**, 721 (1903).

I. Jod in Benzophenol (Färbung rotviolett). $K = 80{\cdot}4$.

g Benzophenol	g Jod	Erniedrigung	Mol.-Gew.
13·4	0·099	0·242	246
	0·199	0·472	254
	0·430	0·985	262

II. Jod in Benzil (Färbung rot).

1. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Azobenzol ($M = 182$).

g Benzil	g Azobenzol	Erniedrigung	K
12·6	0·159	0·727	105
	0·339	1·515	103
	0·543	2·364	100
			Mittel 103

2. Bestimmung des Molekulargewichts von Jod.

13·0 g Benzil			14·3 g Benzil		
g Jod	Erniedrigung	Mol.-Gew.	g Jod	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0·247	0·790	248	0·219	0·623	252
0·464	1·406	262	0·391	1·084	259
0·613	1·821	267	0·611	1·631	270

III. Jod in Thymol (Färbung rotbraun).

1. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Menthol.

g Thymol	g Menthol	Erniedrigung	*K*
12·4	0·279	0·995	69·0
	0·576	2·035	68·3
	0·872	3·032	67·3
			Mittel 68·2

2. Bestimmung des Molekulargewichts von Jod.

g Thymol	g Jod	Erniedrigung	Mol.-Gew.
13·3	0·223	0·499	230
	0·406	0·862	241
	0·559	1·102	260

Immerhin erschien eine Wiederaufnahme, insbesondere der ebullioskopischen Untersuchungen des Jods wünschenswert. Zunächst war der Korrektionsfaktor α nicht über alle Kritik erhaben; ebenso wie früher Krüss und Thiele, glaubte vorübergehend auch Oddo[1]), die Korrektion ganz entbehren zu können.

Für die Beurteilung der in Lösung erhaltenen Molekulargrössen ist vor allem die Frage zu beantworten, ob nicht die gelöste Substanz

[1]) Gazz. chim. ital. (2) **29**, 343 (1899); (2) **31**, 222 (1901); (2) **32**, 107 (1902).

auf das Lösungsmittel chemisch einwirkt. Für Aceton ist eine Reaktion schon früher von Beckmann und Stock[1]) nachgewiesen worden. Auch Äthyl- und Methylalkohol dürften beim Sieden mit Jod Veränderungen erfahren, welche die Verwendung als Lösungsmittel ausschliessen. Krüss und Thiele[2]) konstatierten die Abnahme des Titers beim längern Sieden einer Lösung von Jod in Äthylalkohol. Im Verein mit Kirchhoff[3]) stellte ich in diesem Falle die Bildung von Aldehyd fest. Bekanntlich verändern ja auch alkoholische Jodjodkaliumlösungen ihren Titer beim Aufbewahren. Nach einem mit Eremie Popa[4]) ausgeführten Versuch nahm der Titer des Jods in Eisessig nach halbstündigem Sieden um etwa 8 % ab. Für genauere Versuche kamen deshalb diese Lösungsmittel nicht mehr in Betracht.

Eine neue Berücksichtigung erheischten auch die Bestimmungen des Korrektionsfaktors α. Derselbe war stets so bestimmt worden, dass man einen Teil der Lösung abdestillierte und die im Destillat gefundene Gewichtskonzentration g_1 durch die Konzentration der Lösung dividierte. Gleichwohl hatten aber verschiedene Beobachter erheblich voneinander abweichende Werte erhalten. Schliesslich verlangten auch die Konstantenbestimmungen eine erneute Sicherstellung. Vor kurzem habe ich gezeigt, dass z. B. die Dampfstrommethode, namentlich für höher siedende Lösungsmittel, niedrigere Konstanten liefert als die Methode des direkten Heizens. Auf die Verwendung der richtigen Konstanten kommt es aber bei den Versuchen mit flüchtigen gelösten Stoffen ganz besonders an. Während auch mit einer fehlerhaften Methode von nicht flüchtigen Substanzen das richtige Molekulargewicht gefunden werden kann, wenn man die Werte mit denjenigen vergleicht, die ein Stoff mit normalem Molekulargewicht bei Anwendung der gleichen Methode geliefert hat, sind in unserm Falle für die Korrektion mittels des Faktors α die theoretisch richtigen Konstanten erforderlich.

Nachdem es schliesslich gelungen ist, sichere Arbeitsmethoden ausfindig zu machen, mögen die zahlreichen, über mehrere Jahre sich erstreckenden, orientierenden Versuche nur insoweit mitgeteilt werden, als dies für die Bewertung des Endresultats angezeigt erscheint.

Versuche mit A. Stock (1895).

Die in der ersten Abhandlung mitgeteilten Bestimmungen der α-Werte waren in der folgenden Weise ausgeführt worden:

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 107 (1895).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 52 (1894).
[3]) Inaug.-Diss. Leipzig, 1902 (Laboratorium f. angew. Chemie).
[4]) Inaug.-Diss. Leipzig, 1903 (Laboratorium f. angew. Chemie).

Das Destillieren einer Jodbenzollösung geschah aus einer Retorte, die sich vollständig innerhalb eines Blechtopfes mit siedendem Wasser befand. Während der Destillation war der in dem Topfe befindliche Teil der Retorte, samt einem Teil des Halses, mit Wasserdämpfen umgeben. Der Teil des Halses, der aus dem Topf hervorragte, war nach abwärts geneigt, so dass nichts in die Retorte zurückfliessen konnte. Bei dieser Einrichtung sollte besonders ein fraktioniertes Destillieren verhindert werden, von dem wir am meisten Fehler erwarteten.

Versuche mit Dr. G. Lockemann (1899/1900).

Durch eine Anzahl Versuche konnte festgestellt werden, in wie hohem Masse der Faktor α von der Art des Destillierens abhängig ist. Für dasselbe wurden die folgenden Werte erhalten:

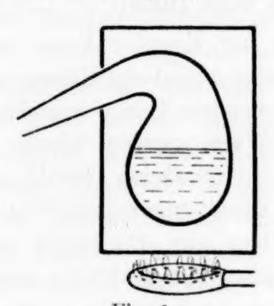


Fig. 1.
Destillieren aus Retorte im Luftbad. 1/4 wirkl. Grösse.

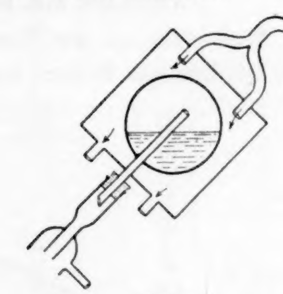


Fig. 2.
Destillieren im Wasserdampfbad. 1/4 wirkl. Grösse.

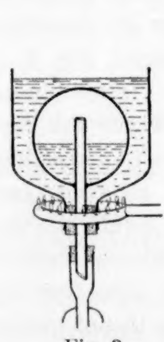


Fig. 3.
Destillieren im siedenden Wasserbad. 1/4 wirkl. Grösse.

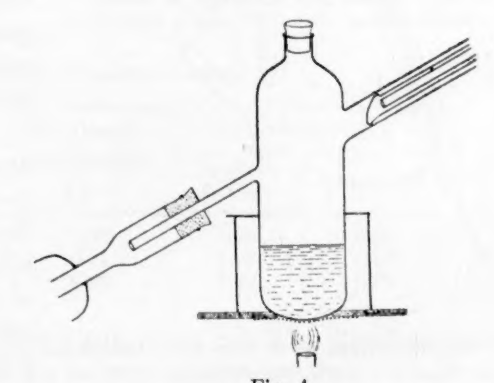


Fig. 4.
Destillieren aus Siedegefäss für Molekulargewichtsbestimmungen. 1/4 wirkl. Grösse.

1.	Bei Destillieren aus einem gewöhnlichen Fraktionierkolben	$\alpha = 0{\cdot}17$
1a.	Bei Wiederholung	$\alpha = 0{\cdot}095$
2.	Bei Destillieren aus einer Retorte im Luftbad (Fig. 1)	$\alpha = 0{\cdot}217$

2a. Bei Wiederholung $\alpha = 0.245$
3. Bei Destillieren im Wasserdampfbad (Fig. 2) $\alpha = 0.377$
4. Bei Destillieren aus einem Rundkolben, welcher sich im siedenden Wasserbad befand (Fig. 3) $\alpha = 0.297$
4a. Bei Ermässigung der Wasserbadtemperatur auf 82—85° $\alpha = 0.25$
4b. Bei Wasserbadtemperatur 82—83° $\alpha = 0.24$
5. Bei Anwendung eines Siedegefässes (Fig. 4), welches dem Molekulargewichtsapparat nachgebildet ist und mit direkter Flamme geheizt wurde $\alpha = 0.077$

Aus diesen Versuchen ging so viel hervor, dass die α-Werte stark ansteigen, wenn die Aussentemperatur wächst, und der frühere mit Stock für Jod-Benzollösung erhaltene Wert $\alpha = 0.38$ zu hoch sein musste.

Versuche mit Eremie Popa (1903).

Eine Weiterführung der Versuche mit Eremie Popa sollte ergeben, ob bei direktem Heizen der Lösung oder beim Heizen mit strömendem Dampf verschiedene α-Werte erhalten würden.

Zunächst wurde an dem Dampfstromapparat[1]) in den Tubus zum Einwerfen der Substanz ein Kühlrohr eingeschliffen, welches, in einem Winkel nach abwärts gebogen, ein Abdestillieren aus dem Siederohr gestattete, beim Drehen nach aufwärts aber als Rückflusskühler dienen konnte, Fig. 5.

Fig. 5.
Dampfstromapparat für Rückfluss, bzw. Abdestillieren. 1/6 wirkl. Grösse.

Nach Durchwärmung des Apparats wurde Jod durch Aufsieden von Lösungsmittel in das Siederohr gebracht, bei aufgerichtetem Kühler Lösungsmittel in das Siederohr destilliert und nun nach Abwärtsrichten des Kühlers im Dampfstrom abdestilliert, so dass vier Fraktionen erhalten wurden. Durch Titrieren wurden sodann in Destillat und Rückstand die Jodmengen g_1, bzw. g_2 bestimmt und daraus $\frac{g_1}{g_2} = \alpha$ berechnet.

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 145 (1902).

Um die bei der Dampfstrommethode erhaltenen Werte mit den unter gleichen Bedingungen bei direktem Heizen resultierenden vergleichen zu können, ist der in Fig. 6 wiedergegebene Apparat verwendet worden. Man erkennt leicht, wie aus dem Siedegefäss R sowohl direkt abdestilliert werden kann, wie auch unter Einführung von Dämpfen des Lösungsmittels aus dem Kolben K.

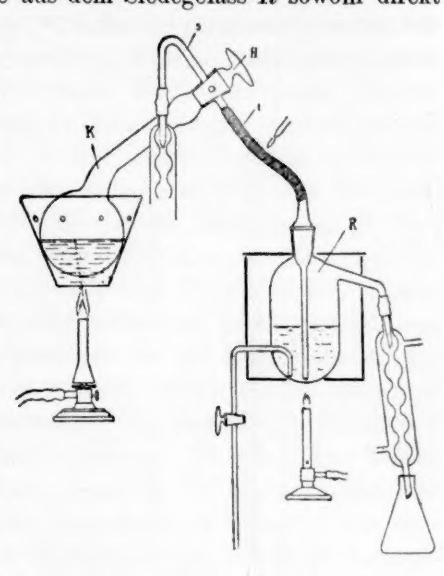


Fig. 6.
Apparat für Destillieren durch direktes Heizen und durch strömenden Dampf. $^1/_{10}$ wirkl. Grösse.

Der Hahn H gestattet, die Dämpfe des Lösungsmittels jederzeit vom Siedegefäss abzusperren und in den Kühler S zu leiten. Das Dampfzuleitungsrohr ist vor dem Siedegefäss mit dünnem Kupferdraht umwickelt, der mit einer kleinen Flamme geheizt wurde. Aus dem Siedegefäss kann durch eine Hebervorrichtung jederzeit Lösung entnommen werden. Das Siedegefäss war während des Versuchs in Asbest gepackt. Bei jedem Versuche wurden wieder vier Fraktionen aufgefangen.

Hier möge es genügen, die erhaltenen α-Werte tabellarisch zusammenzustellen:

Lösungsmittel	Im Dampfstromapparat Fig. 5	Im Apparat Fig. 6	
		Direktes Heizen	Dampfstrom
Benzol	0·08	0·08	0·10
Chloroform	0·11	0·09	0·12
Tetrachlorkohlenstoff	0·22	0·22	0·28

Bei den Werten für Benzol fällt sofort auf, dass dieselben meist erheblich niedriger sind als die meisten oben mitgeteilten. Unschwer lässt sich dies durch Überhitzung bei den frühern Versuchen erklären.

Wenngleich die Abweichungen der durch direktes Heizen und Heizen mit Dampf erhaltenen Werte nicht allzu gross waren, garantierte dies noch nicht ihre Richtigkeit. Während die frühern Werte dadurch zu hoch werden konnten, dass die Spritzen der Flüssigkeit,

welche an die heisse Gefässwandung gelangten, zur Trockne verdampften und nun weit mehr Jod in die Dämpfe brachten, als der normalen Konzentration der Lösung entsprochen hätte, lag hier die Möglichkeit einer Verringerung des Jodgehalts der Dämpfe durch Entmischung vor. Erhitzt man nämlich eine etwa 2 $^0/_0$ige Jodlösung in einem Rückflusskühler zum Sieden nach Fig. 7, welcher in verschiedenen Höhen Teile

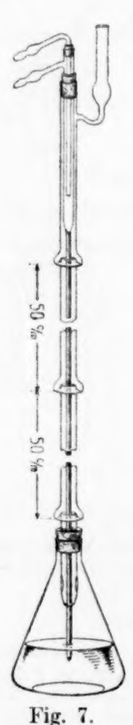


Fig. 7.
Apparat zur Demonstration der leichten Entmischung jodhaltiger Dämpfe durch fraktionierte Kondensation. (Vom Innenkühler gelangt das Kondensat an einem Glasstabe entlang direkt in den Kolben zurück.) $^1/_6$ wirkl. Grösse.

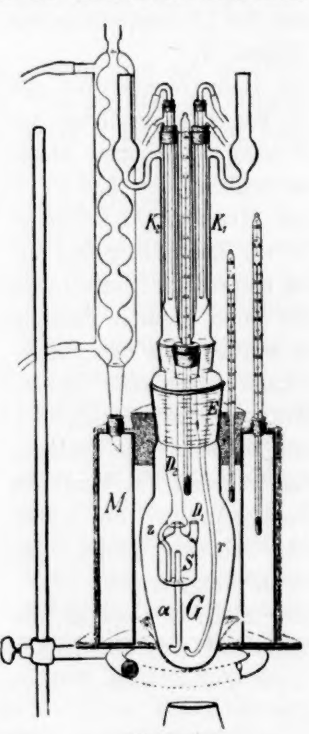


Fig. 8.
Neuer Apparat zur genauen Bestimmung der α-Werte. $^1/_6$ wirkl. Grösse.

der konzentrierten Flüssigkeit zurückhält, so sieht man, dass bei höherm Niveau mit dem Aufsteigen der jodhaltigen Dämpfe dieselben sehr rasch ärmer und ärmer an Jod werden. Besonders deutlich wird das Ergebnis bei Verwendung von Essigester, worin sich Jod mit brauner Farbe löst. Die nach oben stark abnehmende Braunfärbung der Kondensate in den Wülsten geht parallel mit der ebenfalls nach oben abnehmenden Violettfärbung der Dämpfe.

Versuche mit Dr. O. Liesche (1905/1906).

Aus dem Bestreben, diese Fehlerquellen zu vermeiden, und weiterhin das Abdestillieren zu umgehen, welches wegen der stetigen Änderung der Konzentrationen nur mittlere Annäherungswerte liefert und zu einer Einengung der Fraktionen zwingt, ist schliesslich der folgende Apparat hervorgegangen. Derselbe sucht durch tunlichsten Wärmeschutz und Rückflusskühlung genauere Bestimmungen zu ermöglichen. Nach Fig. 8 ist das Siedegefäss *G* mit einem dreifach tubulierten Schliffstöpsel *E* verschlossen. In den Tuben befinden sich das Thermometer und zwei Rückflusskühler, an die das Sammelgefäss *S*, bzw. das Rücklaufrohr *r* angeschmolzen sind. Erhitzt man Flüssigkeit im Siedegefäss *G*, so steigen die sich entwickelnden Dämpfe zu dem rechten Kühler auf, indem sie, das ganze Siedegefäss mit Dampf füllend, erst im Hohlstöpsel durch seitliche Öffnungen in das Kühlerrohr K_1 gelangen. Das Kondensat wird durch *r* in den untern Teil der siedenden Flüssigkeit zurückgeleitet. Ein Aufsteigen von Gasblasen in das Rohr *r* ist durch Aufbiegen des untern Teils vermieden. Zu dem linken Kühler K_2 können die Dämpfe nur gelangen, indem sie bei D_1 in das Sammelgefäss *S* eintreten und sodann ihren Weg durch D_2 nehmen. Die kondensierte Flüssigkeit fliesst durch *x* zunächst auf den Boden des Sammelgefässes *S* und sodann durch das Überlaufsrohr *a* ebenfalls in den untern Teil der siedenden Flüssigkeit zurück. Auch hier ist dem Aufsteigen von Dampfblasen durch Aufbiegen von *a* begegnet. Das Siedegefäss ist mit Hilfe eines zweigeteilten Korkes in dem kupfernen Siedemantel *M* befestigt. Dieser steht auf einer Kupferplatte direkt auf. Ein Asbestring bedeckt den nach dem Siedegefäss zu liegenden Teil der Kupferplatte und schliesst sich, über diese hervorragend, an den mit Asbestpapier bekleideten Boden des Siedegefässes an. Auf diese Weise wird eine Berührung des Siedegefässes mit der Heizplatte vermieden, während der Siedemantel in direkter leitender Verbindung mit der Heizplatte steht. Nach aussen ist der Siedemantel sowie der von ihm frei gelassene Teil der Kupferplatte zum Wärmeschutz mit Asbestpappe belegt. Die zum Druckausgleich in das Siedegefäss geführte Luft wird durch die an dem Kühlrohr angebrachten Chlorcalciumrohre getrocknet. Die α-Bestimmung lässt sich unter Anwendung von Benzol in folgender Weise ausführen:

In das Siedegefäss werden ca. 100 g der zu untersuchenden Lösung und als Siedeerleichterer ca. 20 g poröse Tonscherben gebracht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Tonstücke gross genug sind, um nicht

die Öffnung der Abflussrohre *a* und *r* zu verstopfen. Bei Benzol genügt ein einziger Bunsenbrenner, um sowohl die Flüssigkeit im Siedegefäss als auch diejenige des Siedemantels in lebhaftem Sieden zu erhalten. Bei fortgesetztem Sieden zeigt das Thermometer des Siedegefässes wie auch das des Siedemantels und schliesslich dasjenige des zwischen beiden vorhandenen Luftraumes annähernd die Siedetemperatur des Lösungsmittels an. Erhält man nun noch zwei Stunden im Sieden, so entspricht sicher die im Sammelgefäss vorhandene Flüssigkeit der Konzentration der Dämpfe. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass auch schon bei einstündiger, sogar halbstündiger Siededauer gute Resultate erhalten werden. Sodann unterbricht man das Heizen und lässt auf Zimmertemperatur abkühlen. Nach Herausheben des Thermometerstöpsels werden je ca. 10 ccm von dem Inhalt des Sammelgefässes und des Siedegefässes herauspipettiert und im Erlenmeyerschen Kolben nach event. genauer Wägung auf ihre Konzentration untersucht. Auf 100 g Lösungsmittel bezogen bedeutet g_1 die Gramme Substanz im kondensierten Dampf, g_2 die Gramme Substanz in der siedenden Lösung:

$$\frac{g_1}{g_2} = a.$$

Um die Resultate des Apparats bewerten zu können, mögen die folgenden Versuche Erwähnung finden.

Zwei Versuche mit Benzol als Heizflüssigkeit ergaben:

g_1	g_2	a
0·485	3·364	0·144
0·679	4·505	0·151

Man wird daran zu denken haben, dass das Verspritzen der Lösung in das Sammelgefäss die Resultate fehlerhaft machen kann. Bei zweistündigem Sieden einer 5 %igen Auflösung von Benzil in Benzol konnte aber in der kondensierten Flüssigkeit des Sammelgefässes Benzil auch nicht in Spuren nachgewiesen werden. Um den Einfluss der äussern Temperatur auf die Bestimmungen zu zeigen, mögen einige Versuche mit Jod-Benzollösungen mitgeteilt werden, bei welchen im Dampfmantel Heizflüssigkeiten von verschiedener Siedetemperatur zur Verwendung kamen.

Heizflüssigkeit	g_1	g_2	a
Wasser (100°)	0·581	3·663	0·159
Benzol (80°)	0·344	2·412	0·143
Chloroform (61°)	0·538	4·188	0·128
Äther (35°)	0·361	3·400	0·106

Aus den α-Werten wird der Einfluss der äussern Temperatur ersichtlich.

Dass bei früherer direkter Einwirkung des Wasserdampfes auf das Siedegefäss höhere α-Werte erhalten wurden, als hier, wo das Siedegefäss noch mit einem schlecht leitenden Luftmantel umgeben war, kann nicht Wunder nehmen. Als bei einem besondern Versuch statt des Kupfermantels das Siedegefäss mit einem weitern Glasgefäss umgeben wurde, in das man Wasserdampf einleitete, der nun direkt auf das Siedegefäss wirkte, resultierte ein höherer α-Wert von 0·202. Sowohl an den Dampfeintrittsstellen sowie an den Wandungen des Siedegefässes oberhalb des Flüssigkeitsniveaus hatten sich braune Jodkrusten abgesetzt. Anderseits sind bei Entfernung des Dampfmantels, bei blossem Schutze des Siedegefässes gegen Luftzug durch einen Glaszylinder die noch niedrigern folgenden α-Werte als bei Äther als Heizflüssigkeit erhalten worden.

Versuch	g_1	g_2	α
1.	0·169	1·900	0·089
2.	0·294	3·275	0·090
3.	0·463	5·250	0·088
4.	0·513	5·800	0·088
5.	0·644	9·125	0·071

Aus diesen Versuchen lässt sich auch ersehen, dass sich der α-Wert selbst bei starker Änderung der Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen kaum ändert.

Wie leicht auch die Entmischung der Dämpfe infolge der vorwiegenden Abscheidung von Jod zu Fehlern führt, hat sich bei der Konstruktion des obigen Apparats in unliebsamer Weise ergeben. Der Kühler K_1 wurde erst durch die gemachten Erfahrungen zur Notwendigkeit. Als noch nicht durch denselben dafür gesorgt war, dass Dämpfe der Lösung den ganzen Raum des Siedegefässes bis in den Hohlstöpsel erfüllen, sondern sämtlich durch das Sammelgefäss S zum Kühler K_2 abgeführt wurden, fielen die α-Werte nicht unerheblich zu niedrig aus. Ob das Siedegefäss von aussen mit der Bunsenflamme oder von innen mittels Platindraht elektrisch geheizt wurde, war für die Resultate ohne Belang.

Die mitgeteilten Erfahrungen liessen es geboten erscheinen, bei der Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhungen die Aussentemperatur konstant und auch möglichst nahe am Siedepunkte zu halten. Mit Rücksicht darauf, dass nach meinen frühern Mitteilungen[1]) bei

[1]) Diese Zeitschr. **53**, 137 (1905).

der Dampfstrommethode leicht zu niedrige Konstanten erhalten werden, sind die Siedepunktsbestimmungen in dem bereits früher benutzten Apparat[1]) mit Siedemantel unter direktem Heizen vorgenommen worden. Der Apparat war nur insofern gegen früher etwas modifiziert, als an Stelle des Asbestkastens mit Schornstein eine einfache, mit passenden Ausschnitten und Drahtnetz versehene Asbestpappe genommen wurde. Die Flüssigkeit im Siedemantel kam meist durch die überschüssige Wärme des Mikrobrenners mit ins Sieden, dessen Flamme konstant auf 6 cm Länge gehalten wurde. Die Luftkühler des frühern Apparats werden durch Innenkühler ersetzt. Für die Einstellung dienten zehn Platintetraeder zur Vermeidung des Stossens und ca. 22 g Tariergranaten, die zur Beseitigung der letzten Überhitzungen allmählich eingetragen wurden. Bei der mehrfach von mir erwähnten grössern Fehlerhaftigkeit der ersten Werte wurde die erste Substanzmenge im Betrage von etwa 0·3 g bei den Berechnungen nicht mit berücksichtigt; da hier keine erheblichen Änderungen mit der Konzentration stattfanden, bringt dies Verfahren keinerlei Nachteil. Die Bestimmung der Konstanten und des Molekulargewichts des Jods sind immer hintereinander mit dem gleichen Thermometer vorgenommen worden. Von Korrektionen für den Barometerstand konnte für diese Versuche abgesehen werden.

Bestimmungen mit W. Gabel.

I. Jod in Benzol.

1. Bestimmung von α.

Diese und die folgenden Bestimmungen von α sind so ausgeführt worden, dass in dem beschriebenen Rückflussapparat nach Ausgleichung der Temperatur zwei Stunden im Sieden gehalten wurde. Die Bestimmung des Jods im Kondensat und Lösung geschah durch Titration mit $^1/_{10}$-norm., bzw. $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung.

Obwohl nach Schwezow[2]) Benzol als empfindlichster Indikator für die Jodometrie empfohlen ist, wurde hier doch Stärkelösung zugesetzt, da diese das Ende der Reaktion deutlicher ankündigte.

Die folgenden neun Versuche wurden unabhängig voneinander ausgeführt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 224 (1891).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **44**, 85 (1905).

g_1	g_2	α
0·047	0·346	0·136
0·196	1·405	0·140
0·268	1·815	0·148
0·459	3·057	0·150
0·571	3·695	0·155
0·657	4·639	0·142
0·732	5·439	0·135
0·965	6·836	0·141
1·182	8·052	0·147
	Mittelwert	α = 0·144

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Benzil (Molekulargewicht = 210).

Das hier und später verwendete Benzil war durch Nachoxydieren mit Salpetersäure, Umkristallisieren aus Alkohol und Trocknen gereinigt.

21·2 g Benzol			20·3 g Benzol		
g Substanz	Δ	K	g Substanz	Δ	K
0·312	0·180	25·7	0·341	0·205	25·6
0·615	0·354	25·6	0·733	0·450	26·2
1·002	0·568	25·2	1·141	0·688	25·7

Mittelwert K = 25·7.

3. Bestimmung des Molekulargewichts von Jod (J_2 = 254).

K = 25·7. α = 0·144. $1 - \alpha$ = 0·856.

g Lösungsmittel	g Substanz	Δ	M beob.	M korr.
22·3	0·404	0·163	285·6	244·5
	0·762	0·287	306·0	261·9
	1·195	0·467	294·9	252·4
20·3	0·358	0·156	290·3	248·5
	0·692	0·300	292·0	250·0
	1·191	0·510	295·7	253·1
			Mittel 294·1	251·7

II. Jod in Tetrachlorkohlenstoff.

Zur Reinigung wurde das Kahlbaumsche Präparat mit Schwefelsäure geschüttelt, bis diese keine Färbung mehr annahm. Sodann folgten Schütteln mit Natronlauge und destilliertem Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat, Fraktionieren und Durchleiten eines mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstroms. Bereits bei 3%igen Lösungen schied sich beim Abkühlen Jod aus, weshalb bei den höhern Konzentrationen die Proben zum Titrieren vor dem völligen Erkalten mit angewärmten Pipetten entnommen werden mussten.

1. Bestimmung von α.

g_1	g_2	α
0·179	0·531	0·337
0·362	1·107	0·327
0·654	2·120	0·308
0·961	3·225	0·298
		Mittelwert 0·318

Wie die Tabelle zeigt, nehmen die α-Werte mit der Konzentration etwas ab. Für die Berechnung des Molekulargewichts machen sich aber die Abweichungen so wenig geltend, dass auch hier einfach das Mittel genommen wurde.

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Benzil.

30·8 g CCl_4			30·0 g CCl_4		
g Substanz	Δ	K	g Substanz	Δ	K
0·325	0·250	49·7	0·399	0·313	49·4
0·657	0·501	49·3	0·826	0·634	48·4
1·017	0·760	48·3	1·259	0·955	47·8

Mittelwert K = 48·8.

3. Bestimmung des Molekulargewichts in Jod.

$K = 48{\cdot}8$. $\alpha = 0{\cdot}318$. $1 - \alpha = 0{\cdot}682$.

g Lösungsmittel	g Substanz	Δ	M beob.	M korr.
30·1	0·378	0·164	373·7	254·9
	0·731	0·326	363·5	247·9
30·2	0·345	0·154	362·0	246·9
	0·722	0·315	370·4	252·6
	1·168	0·503	375·2	255·9
			Mittel 369·0	251·6

III. Jod in Chloroform.

Das Präparat wurde wie Tetrachlorkohlenstoff gereinigt. Auch hier war bei den höhern Konzentrationen auf das leichte Auskristallisieren des Jods Rücksicht zu nehmen.

1. Bestimmung von α.

g_1	g_2	α
0·096	0·574	0·167
0·160	1·007	0·159
0·322	2·150	0·150
0·499	3·435	0·145
0·627	4·513	0·139
		Mittelwert 0·152

Wie bei Tetrachlorkohlenstoff werden auch hier die Werte bei höhern Konzentrationen etwas geringer.

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Benzil.

30·0 g $CHCl_3$			30·0 g $CHCl_3$		
g Substanz	Δ	K	g Substanz	Δ	K
0·335	0·203	38·2	0·334	0·200	37·7
0·673	0·423	39·6	0·649	0·397	38·5
1·048	0·662	39·8	1·032	0·637	38·9

Mittelwert $K = 38·8$.

3. Bestimmung des Molekulargewichts von Jod.

$K = 38·8$. $\alpha = 0·152$. $1 - \alpha = 0·848$.

g Lösungsmittel	g Substanz	Δ	M beob.	M korr.
30·1	0·654	0·270	312·2	264·7
	1·020	0·407	323·1	274·0
30·0	0·284	0·118	311·3	264·0
	0·647	0·272	307·6	260·8
	1·038	0·421	318·9	270·4
			Mittel 314·6	266·8

IV. Jod in Essigester.

Die Reinigung des Kahlbaumschen Präparats geschah durch rasches Destillieren über blanke Natriumstücke und Rektifizieren innerhalb $^1/_2{}^0$.

1. Bestimmung von α.

g_1	g_2	α
0·074	0·611	0·121
0·156	1·243	0·126
0·305	2·671	0·114
0·480	3·923	0·122
		Mittelwert 0·121

Die α-Werte sind hier, wie bei Benzol, konstant.

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Benzil.

20·1 g Essigester			20·0 g Essigester		
g Substanz	Δ	K	g Substanz	Δ	K
0·286	0·191	28·2	0·314	0·205	27·4
0·592	0·398	28·4	0·596	0·392	27·6
0·944	0·624	27·9	0·925	0·611	27·7

Mittelwert $K = 27·9$.

3. Bestimmung des Molekulargewichts von Jod.

$K = 27{\cdot}9$. $\alpha = 0{\cdot}121$. $1 - \alpha = 0{\cdot}879$.

g Lösungsmittel	g Substanz	Δ	*M* beob.	*M* korr.
20·0	0·291	0·145	280·0	246·1
	0·630	0·314	279·9	246·0
	1·075	0·573	279·3	245·2
20·3	0·311	0·152	280·2	246·3
	0·680	0·329	283·9	249·5
	1·027	0·524	269·4	236·8
			Mittel 278·8	245·0

V. Jod in Methylal.

Zur Reinigung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Rektifizieren die Feuchtigkeit mittels eines Stroms von trockenem Kohlendioxyd entfernt.

1. Bestimmung von α.

g_1	g_2	α
0·052	3·662	0·014
0·035	2·723	0·013
		Mittelwert 0·014

2. Bestimmung der molekularen Siedepunktserhöhung mit Benzil.

20·2 g Methylal			20·1 g Methylal		
g Substanz	Δ	*K*	g Substanz	Δ	*K*
0·289	0·143	21·0	0·301	0·144	20·2
0·571	0·277	20·6	0·626	0·298	20·1
0·890	0·428	20·4	0·990	0·472	20·1

Mittelwert $K = 20{\cdot}4$.

3. Bestimmung des Molekulargewichts von Jod.

$K = 20{\cdot}4$. $\alpha = 0{\cdot}014$. $1 - \alpha = 0{\cdot}987$.

g Lösungsmittel	g Substanz	Δ	*M* beob.	*M* korr.
19·1	0·288	0·120	256·3	252·7
	0·595	0·249	255·2	251·6
	0·929	0·397	249·9	246·4
19·3	0·295	0·118	264·2	260·5
	0·615	0·252	258·0	254·4
	0·957	0·395	256·1	252·5
			Mittel 256·6	253·0

Aus obigen Tabellen bestätigt sich die früher gefundene Molekulargrösse für Jod $= J_2$.

Zusammenfassung.

Die gefundenen Endwerte mögen nochmals in einer Tabelle zusammengefasst werden.

Lösungsmittel	Siedepunkt	K	α	Mittel des gefund. Mol.-Gew.		Farbe der Lösung
				beob.	korr.	
Kohlenstofftetrachlorid	78·5	48·8	**0·318**	369	252	rotviolett
Chloroform	61·2	38·8	**0·152**	315	267	rotviolett
Benzol	80·3	25·7	**0·144**	294	252	rot
Äthylacetat	75·5	27·9	**0·121**	279	245	braun
Methylal	41·0	20·4	**0·014**	257	253	braun

Bei den Lösungsmitteln, welche Jod leicht lösen: Benzol, Essigester, Methylal ist α konstant, bei denjenigen mit geringem Lösungsvermögen: Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, nehmen die Werte mit steigender Konzentration etwas ab. Letzteres dürfte mit der Annäherung an die Lösungsgrenze zusammenhängen und auf eine beginnende Polymerisation des Jods deuten. Man mag beachten, dass sowohl rote Benzollösungen wie braune Lösungen in Essigester (und Methylal) konstante α-Werte liefern.

Es liegt nahe, an eine Abhängigkeit der α-Werte von den Färbungen der Jodlösung zu denken und anzunehmen, dass bei annähernd derselben Temperatur die relativ geringere Flüchtigkeit auf eine Verbindung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sei. Zunächst sollen aber noch weitere Versuche mit Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Äther usw., sowie über die Dampfdrucke des Jods für sich bei entsprechenden Temperaturen gemacht werden. Auch die Löslichkeiten werden dabei Berücksichtigung finden.

Der beschriebene Apparat für α-Bestimmungen erscheint weitgehender Anwendung für die Untersuchung der Mitverflüchtigung gelöster Stoffe fähig.

Leipzig, den 26. Dezember 1906.

Die Elektrizitätsleitung in verdünnten Amalgamen.

Von

Franz Skaupy.

1. Einleitung.

Ich möchte in dieser Abhandlung den Versuch machen, die Elektrizitätsleitung in verdünnten Amalgamen von einem, wie ich glaube, neuen Gesichtspunkte zu betrachten und im Anschluss daran, gestützt auf die gegenwärtig in der Physik herrschenden Anschauungen über Ionen und Elektronen eine Theorie der metallischen Leitung und des metallischen Zustandes entwickeln. Selbst bisher nicht in der Lage, Versuche über den Gegenstand anzustellen, habe ich benutzt, was in der Literatur darüber zu finden war, vor allem die Arbeiten von A. Larsen[1]) und von A. Mathiessen und Vogt[2]). Die Publikationen von Batelli[3]), Michaelis[4]), Gerosa[5]) und G. Vicentini und C. Cattaneo[6]) waren mir im Original unzugänglich, doch glaubte ich, sie nach den Referaten, die ich darüber gelesen, entbehren zu können. Auch C. L. Webers[7]) Arbeit konnte ich nur wenig verwerten.

2. Empirisches.

In den folgenden Tabellen, die mit Hilfe der Arbeit Larsens zusammengestellt sind, haben die eingeführten Zeichen folgende Bedeutung.

c ist die Anzahl g-Äquivalente Metall auf 100 g *Hg*.

L die Leitfähigkeit des Amalgams bei 18°, bezogen auf *Hg* von 18°.

$\delta = L - 1$ die Differenz zwischen dieser und der des *Hg*.

---

1) Drud. Ann. **1**, 123 (1900).

2) Pogg. Ann. **116**, 369 (1862).

3) Mem. R. Accad. Lincei Roma **4**, 206 (1887).

4) Dissertation Berlin 1883.

5) Rend. R. Accad. Lincei Roma **2**, II 344 (1886) und Mem. R. Accad. Lincei Roma **4**, 118 (1887).

6) Rend. R. Accad. Lincei Roma **7**, II, 95 (1891) und **1**, I, 343 (1892).

7) Wied. Ann. **23**, 447 (1884).

Die Grösse $\lambda = \frac{\delta}{c}$ will ich als Äquivalentleitvermögen des betreffenden Metalls in Hg bezeichnen, mit λ_∞ den Wert von λ für unendliche Verdünnung.

Ferner ist noch der Ausdruck $k = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda)}$ berechnet.

Tabelle 1.

Zinn $\frac{Sn}{2} = 59{\cdot}5$ $\lambda_\infty = 0{\cdot}800$.

Nr.	$c.10^4$	λ	k
1	9·11	0·790	0·0710
2	18·8	0·780	0·0716
3	35·6	0·767	0·0793
4	59·5	0·733	0·0596
5	77·1	0·718	0·0606
6	90·1	0·710	0·0631
7	104·7	0·698	0·0619
8	118·8	0·691	0·0651
9	133·3	0·689	0·0713
		Mittel	0·0670

Tabelle 2.

Blei $\frac{Pb}{2} = 103{\cdot}45$ $\lambda_\infty = 0{\cdot}700$.

Nr.	$c.10^4$	λ	k
(1)	(2·92)	(0·685)	(0·0130)
2	5·81	0·689	0·0358
3	11·73	0·673	0·0281
4	17·60	0·665	0·0318
5	26·10	0·655	0·0355
6	34·74	0·639	0·0332
7	50·6	0·618	0·0336
8	67·1	0·605	0·0370
9	84·2	0·589	0·0376
10	98·6	0·576	0·0377
11	115·6	0·562	0·0378
12	132·7	0·545	0·0363
		Mittel	0·0350

Tabelle 3.

Wismut $\frac{Bi}{1} = 208{\cdot}5$ $\lambda_\infty = 0{\cdot}920$.

Nr.	$c.10^4$	λ	$k.10^3$
2	7·23	0·830	6·02
3	13·27	0·769	5·65
4	21·50	0·707	5·48
5	29·32	0·669	5·68
		Mittel	5·71

Tabelle 4.

Zink $\frac{Zn}{2} = 32{\cdot}7$ $\lambda_\infty = 0{\cdot}850$.

Nr.	$c.10^4$	λ	$k.10^3$
1	2·91	0·757	2·11
2	5·81	0·671	1·72
3	11·74	0·587	1·81
4	17·59	0·580	2·58
5	26·08	0·567	3·49
6	34·78	0·552	4·18
7	50·6	0·542	5·67
10	98·6	0·511	8·93
14	167·2	0·497	13·7
18	232·8	0·492	18·5
22	354·5	0·481	26·1
26	477·7	0·466	31·8
31	586·0	0·458	36·9

Tabelle 5.

Cadmium $\frac{Cd}{2} = 56{\cdot}2$ $\lambda_\infty = 0{\cdot}600$.

Nr.	$c.10^4$	λ	$k.10^3$
1	2·90	0·552	3·07
2	5·78	0·519	3·20
3	11·67	0·463	3·04
4	17·51	0·445	3·73
5	25·96	0·444	5·47
6	34·60	0·442	7·13
9	83·71	0·439	16·7
14	166·2	0·427	29·2
19	251·8	0·417	39·9
25	442·9	0·403	60·8
32	625·0	0·390	75·5
36	801·6	0·380	87·7
37	854·6	0·377	90·8

Bei den Amalgamen des Bleis, Zinns und Wismuts wurden fast alle von Larsen bei annähernd der gleichen Temperatur (15—21°) angestellten Versuche, natürlich auf 18° umgerechnet, benutzt. Nur Versuche, welche offenkundig grosse Versuchsfehler enthalten oder auf heterogenes Amalgam deuten, wurden in diesen, wie in den folgenden, nach Mathiessen und Vogt zusammengestellten Tabellen weggelassen. Die beigefügte Numerierung lässt ersehen, der wievielte Versuch der Reihenfolge in Larsens entsprechender Tabelle gemeint ist. Bei *Zn*- und *Cd*-Amalgam sind die Versuche so zahlreich, dass ich nicht alle zu verwenden brauchte. Zur Reduktion auf 18° wurden die von Larsen bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen angestellten Versuche benutzt. Die Werte λ_∞ wurden durch graphische Extrapolation bestimmt.

Für *Ag*- und *Au*-Amalgam, welche Larsen nicht untersuchte, gebe ich zwei Tabellen, bearbeitet nach Mathiessen und Vogts Untersuchung. Die Bezeichnungsweise ist die gleiche wie oben. In bezug auf alle Tabellen möchte ich noch bemerken, dass ich kein Bedenken trug, auch Amalgame von höherer Konzentration, als der Löslichkeit des betreffenden Metalls in *Hg* entspricht, in Betracht zu ziehen, da Übersättigungserscheinungen auf diesem Gebiete nach den neuern Untersuchungen sehr häufig sind, und gegen die homogene Natur der Amalgame kein Zweifel vorlag.

Tabelle 6.

Silber $\frac{Ag}{1} = 107.93$ $\lambda_\infty = 1.000$.

Nr.	$c.10^4$	λ	$k.10^3$
1	0·927	0·971	3·01
3	4·63	0·863	2·52
4	9·27	0·745	2·02
5	18·54	0·701	3·05
6	46·33	0·578	3·67
		Mittel	2·85

Tabelle 7.

Gold $\frac{Au}{3} = 65.37$ $\lambda_\infty = 0.600$.

Nr.	$c.10^4$	λ	$k.10^3$
2	3·81	0·526	2·37
3	7·61	0·473	2·23
4	15·21	0·421	2·50
5	30·42	0·371	3·05
		Mittel	2·54

Auf Grund dieser Tabellen glaube ich folgende Sätze aufstellen zu können:

1. Das Äquivalentleitvermögen von in *Hg* gelöstem *Pb*, *Sn*, *Bi*, *Ag*, *Au* ändert sich nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. Bei *Zn*- und *Cd*-Amalgam steigt der Ostwaldsche Ausdruck mit zunehmender Konzentration stark an.

2. Das Äquivalentleitvermögen (bei unendlicher Verdünnung) λ_∞ verschiedener Metalle in *Hg* ist annähernd gleich, in dem

hier gebrauchten Masse im Mittel 0·8 (*Bi* musste allerdings einwertig angenommen werden).

3. Theoretische Deutung.

a. Allgemeine Annahme.

1. Die metallisch leitenden Stoffe sind zum Teil dissociiert in positive Metallionen und negative Elektronen (das Elektron braucht nicht atomistisch aufgefasst zu werden, sondern bedeutet die zum Grammäquivalent Metall gehörige negative Elektrizitätsmenge von 96600 Coulomb).

2. Die metallische Leitung wird wesentlich durch die Elektronen besorgt, da ihre Wanderungsgeschwindigkeit bedeutend grösser ist als die der positiven Metallionen.

3. Der Zerfall neutraler Moleküle in Ionen und Elektronen gehorcht dem Massenwirkungsgesetz.

b. Spezielle Annahme für verdünnte Amalgame.

Das Metall ist als Doppelatom in *Hg* gelöst, jedoch zum grössten Teil dissociiert in einfache Atome, Ionen und Elektronen.

Aus der Annahme 1. und 2. folgt, dass die Leitfähigkeitszunahme δ, welche das *Hg* durch Zusatz eines andern Metalls erfährt, bei geringen Konzentrationen proportional ist der Vermehrung der Elektronenkonzentration.

Ableitung der Gleichgewichtsformel für verdünnte Amalgame.

Die im Amalgam bestehenden Gleichgewichte sollen sein: $M_2 \rightleftarrows 2M$, $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \varepsilon$, $M^{\cdot} \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + \varepsilon$ usf., wobei M ein Metallatom, ε die elektrochemische Einheit der negativen Elektrizitätsmenge (96600 Coulomb) bedeute. Da reines *Hg* schon eine relativ hohe Leitfähigkeit besitzt, wird man in demselben bereits eine so hohe Elektronenkonzentration annehmen dürfen, dass $[\varepsilon]$ für verschieden konzentrierte, verdünnte Amalgame als konstant angesehen werden darf. Daher sind die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\frac{[M]^2}{[M_2]} = k, \quad \frac{[M^{\cdot}]}{[M]} = k_1, \quad \frac{[M^{\cdot\cdot}]}{[M^{\cdot}]} = k_2 \text{ usf.}$$

Es soll die Ableitung nur auf ein- und zweiwertige Ionen Rücksicht nehmen, da die Verallgemeinerung leicht ist. Ist die Konzentration des Metalls [Zahl der Grammatome auf 100 g *Hg*] c', so wird die Konzentration der nichtdissociierten Doppelatome: $[M_2] = \frac{c'}{2}(1-\alpha)$ sein, wenn α der Dissociationsgrad ist. Ferner ist $\alpha c' = [M] + [M^{\cdot}] + [M^{\cdot\cdot}]$.

Durch die Bildung der Ionen $M^{\cdot}$ wird die Konzentration der Elektronen um $[M^{\cdot}]$, durch die Bildung von $M^{\cdot\cdot}$ um $2[M^{\cdot\cdot}]$ vermehrt, daher die Zunahme der Leitfähigkeit δ:

$$\delta = a([M^{\cdot}] + 2[M^{\cdot\cdot}]),$$

wo a ein Proportionalitätsfaktor ist. Man erhält weiter:

$$\delta = a[M]k_1(1 + 2k_2),$$

$$[M] = \frac{\delta}{ak_1(1 + 2k_2)},$$

$$ac' = [M](1 + k_1 + k_1k_2),$$

$$k = \frac{[M]^2}{[M_2]} = \frac{2l^2c'}{a_2k_1^2(1 + 2k_2)^2\left[1 - \frac{l(1 + k_1 + k_1k_2)}{ak_1(1 + 2k_2)}\right]},$$

wenn $\frac{\delta}{c'} = l$ gesetzt wird. Für $c' = 0$, $l = l_\infty$, muss der Klammerausdruck im Nenner verschwinden, daher:

$$a = l_\infty \frac{1 + k_1 + k_1k_2}{k_1(1 + 2k_2)},$$

und wenn man einsetzt:

$$\frac{l^2c'}{l_\infty(l_\infty - l)} = \frac{k}{2}(1 + k_1 + k_1k_2)^2 = \text{konst.}$$

Für das „Atomleitvermögen" l gilt also Ostwalds Verdünnungsgesetz. Bezüglich l_∞ lässt sich nun folgendes voraussehen:

a. Das gelöste Metall ist einwertig. Dann kann $k_2 = 0$ gesetzt werden und $a = l_\infty \frac{1 + k_1}{k_1}$. Bei ausgesprochenen Metallen wird k_1 gross gegen 1 sein, daher in erster Annäherung $l_\infty = a$ ($= \lambda_\infty$, da das Äquivalentleitvermögen hier gleich dem „Atomleitvermögen" ist).

b. Das Metall ist zweiwertig. Dann wird $1 + k_1$ klein gegen k_1k_2 und 1 klein gegen $2k_2$ sein. Daher:

$$a = \frac{l_\infty}{2} = \lambda_\infty.$$

Was hier für ein- und zweiwertige Metalle entwickelt wurde, lässt sich ohne weiteres auf höhere Wertigkeit übertragen, auch auf den Fall, dass zwischen den Atomen M und den negativen Elektronen ein Gleichgewicht $M + \varepsilon \rightleftarrows M'$ besteht, was bei Metallen, die auf der Grenze zu den Metalloiden stehen, z. B. *Bi*, *Sb* in Betracht kommen könnte.

Es ist also das Äquivalentleitvermögen λ_∞ verschiedener Metalle in *Hg* annähernd gleich: $\lambda_\infty = a$.

Die Theorie ergibt demnach die beiden Sätze, die oben als Ergebnis der Erfahrung angeführt wurden.

4. Einteilung der Stoffe.

Auf Grund der entwickelten Anschauungen ergibt sich folgende Einteilung:

1. Metallische Stoffe sind solche, welche zum grossen Teile in positive Metallionen und negative Elektronen dissociiert sind.

2. Elektrolyte sind Stoffe, welche wohl Ionen bilden können, bei denen jedoch die Affinität eines oder mehrerer Bestandteile (Radikale) zur negativen Elektrizität die Bildung freier Elektronen verhindert.

3. Nichtelektrolyte sind Stoffe, bei denen kein Bestandteil so wenig Affinität zur negativen Elektrizität besitzt, dass er in positive Ionen unter Abspaltung negativer Ionen oder gar Elektronen übergehen könnte.

Zwischen diesen drei Klassen gibt es Übergänge. Vor allem würden metallischleitende Oxyde, Sulfide, Nitride usw. als Mitteldinge zwischen den Stoffen der ersten und zweiten Klasse aufzufassen sein.

Das Wesentliche der hier entwickelten Anschauung ist, dass positive Elektrizität nur mit Materie beweglich, ja vielleicht im unitarischen Sinne als Mangel an negativer aufzufassen ist.

5. Bemerkungen zur Theorie.

Ich bin mir wohl bewusst, dass das für die entwickelte Theorie erbrachte Tatsachenmaterial spärlich und mangelhaft ist. Es hat dies seinen Grund darin, dass man bisher das Leitvermögen der Legierungen nach der Mischungsregel aus dem der reinen Bestandteile zu berechnen suchte und deshalb verdünnten Legierungen wenig Interesse schenkte. Bedenklich ist auch die Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes für die stark elektropositiven Metalle Zink und Kadmium, doch kann man hierin vielleicht eine Analogie zur Anomalie der starken Elektrolyte erblicken. Vor allem kommt aber in Betracht, dass den Werten λ_∞ bei einigen Amalgamen ziemliche Unsicherheit anhaftet. Genaue Versuche hierüber bei den verschiedensten Amalgamen wären sehr wünschenswert. Mit den bekannten Untersuchungen von Ramsay, Tammann u. a. über das Molekulargewicht gelöster Metalle glaube ich nicht im Widerspruch zu stehen, da ich weitgehende Dissociation der Doppelatome angenommen, und ausserdem die Erhöhung der Elektronenkonzentration einen schwer

zu berücksichtigenden Faktor hinzubringt. Doch könnte vielleicht gerade diese Erhöhung die Erklärung für die merkwürdigen Verhältnisse bieten, die Ramsay bei *K*, *Ca*, *Ba* gefunden, für die übrigens bereits Abegg[1]) eine plausible Erklärung gegeben hat. Sollte die hier vertretene Auffassung, für die ich übrigens weitere Belege zu erbringen hoffe, auch keinen Beifall finden, so, glaube ich, wäre es doch von hoher Wichtigkeit, die Leitfähigkeit und das Verhalten überhaupt von verdünnten homogenen Legierungen genau zu untersuchen. Hier scheint mir der Schlüssel zur tiefern Erkenntnis des metallischen Zustandes, der Berührungselektrizität, des Voltaeffekts, der Thermoelektrizität und einer Reihe verwandter Erscheinungen zu liegen.

Schliesslich ist es mir Bedürfnis, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Wegscheider, für sein liebenswürdiges Interesse an meinen Bestrebungen an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Zusatz.

Aus der Grösse a lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit v der Elektronen in reinem *Hg* berechnen. Ich erhalte für ein Gefälle von 1 Volt/cm: $v = \frac{10630\,a}{966 . 13{\cdot}6} = 0{\cdot}8\,a$ cm/sec. Der Wert von a wird nahe $= 1$ sein. Das Hallphänomen bei *Hg* könnte eventuell eine Kontrolle des Wertes liefern.

[1]) Handbuch der anorgan. Chemie **2²**, 571 u. 679.

Wien, am 1. Januar 1907.

Über den Dissociationsgrad gesättigter Lösungen eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln, und von Lösungen, welche im Teilungsgleichgewicht stehen.

Von

J. J. van Laar.

1. In seiner fünften Abhandlung über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel gibt Walden[1]) eine Tabelle, aus welcher hervorgeht, dass bei sehr verschiedener Löslichkeit eines Elektrolyten [$N(C_2H_5)_4J$] in einer Menge von Lösungsmitteln der Dissociationsgrad α dennoch in allen diesen Lösungsmitteln angenähert den gleichen Wert, nämlich 0·48 hat. [d. h. bei $N(C_2H_5)_4J$ und bei 25°; bei andern Elektrolyten und bei einer andern Temperatur würde der gleiche Wert von α selbstverständlich ein anderer sein].

Wir reproduzieren einen Teil der Tabelle:

	α		α		α
Methylalkohol	0·40	Acetonitril	0·48	Benzonitril	0·50
Glykol	0·51	Äthylalkohol	0·42	Benzaldehyd	0·47
Nitromethan	0·46	Propionitril	0·51	Aceton	0·50
Furfurol	0·52	Anisaldehyd	0·47	Äthylnitrat	0·49
Methylrhodanid	0·48[5]				

Wie wir gesagt haben, ist die Löslichkeit von $N(C_2H_5)_4J$ in allen diesen Medien eine äusserst verschiedene. So löst bei 25° 10·7 g auf in 100 ccm Methylalkohol und nur 0·062 g in 100 ccm Äthylnitrat. Dennoch ist das Salz in allen diesen Lösungsmitteln in fast gleichem Grade dissociiert (im Mittel $\alpha = 0·48$).

Diese Eigenschaft ist nicht eine zufällige; sie kann bewiesen werden. Und, wie wir im folgenden sehen werden, ist der Fall von gesättigten Lösungen nur ein Spezialfall vom viel allgemeinern Fall, dass die Lösungen im Teilungsgleichgewicht stehen.

Greifen wir darum auf die Hauptgleichungen des Teilungsgleichgewichts zurück.

---

[1]) Diese Zeitschr. **55**, 707 (1906).

2. Wir wissen, dass beim Teilungsgleichgewicht die nichtdissociierten Anteile, z. B. von KCl, im Gleichgewicht stehen, und auch die gesamten Ionen $K + Cl$, aber dass die einzelnen Ionen K und Cl nur im Gleichgewicht sind zufolge des Auftretens einer Potentialdifferenz $\varDelta$, gegeben durch:

$$\varDelta = \frac{RT}{2\varepsilon} \log \frac{K_{Cl}}{K_K},$$

wo K_K und K_{Cl} die Teilungskonstanten der einzelnen Ionen sind. [Siehe darüber die wertvolle Abhandlung von Luther[1]) über: „Elektromotorische Kraft und Verteilungsgleichgewicht" (1896) und einen Aufsatz von mir[2]) über den nämlichen Gegenstand (1903). In der obigen Form wurde die Formel für $\varDelta$ von mir gegeben; Luther schrieb statt $RT \log \frac{K_{Cl}}{K_K}$ den identischen Ausdruck $(\overset{+}{F}_B - \overset{-}{F}_B) - (\overset{+}{F}_A - \overset{-}{F}_A)$, wo F die freie Energie bedeutet, doch kommt den Differenzen $\overset{+}{F} - \overset{-}{F}$ keine anschauliche Bedeutung zu.]

Schreiben wir jetzt die drei fundamentalen Beziehungen auf.

a. Für das Teilungsgleichgewicht zwischen den nichtdissociierten Anteilen gilt:

$$(\mu_{KCl})_a = (\mu_{KCl})_b, \tag{1}$$

wenn μ die molekularen thermodynamischen Potentiale sind [bei Flüssigkeiten, wo der Druck vernachlässigt werden kann, können die Grössen μ auch durch die freien Energien F ersetzt werden].

Schreibt man nun: $\mu = \mu' + RT \log c$,

so wird:

$$(\mu'_{KCl})_b - (\mu'_{KCl})_a = RT \log \frac{(c_{KCl})_a}{(c_{KCl})_b},$$

was mit der Schreibweise:

$$(\mu'_{KCl})_b - (\mu'_{KCl})_a = RT \log K_{KCl} \tag{2}$$

übergeht in:

$$\frac{(1-\alpha_a)c_a}{(1-\alpha_b)c_b} = K_{KCl}, \tag{3}$$

wo K_{KCl} die „Teilungskonstante" der KCl in den beiden Lösungsmitteln A und B ist.

b. Für das Dissociationsgleichgewicht in den beiden Lösungsmitteln gilt:

$$(\mu_{KCl})_a = (\mu_K + \mu_{Cl})_a; \quad (\mu_{KCl})_b = (\mu_K + \mu_{Cl})_b, \tag{4}$$

oder:

[1]) Diese Zeitschr. **19**, 537 (1896).

[2]) Versl. K. Akad. Wet. Amst., 8. Januar 1903; Arch. Néerl. (2) **8**, 226 (1903); siehe auch: Sechs Vorträge über das thermodyn. Potential, S. 108 (1906).

$$\left.\begin{aligned}(\mu'_{KCl})_a - (\mu'_K + \mu'_{Cl})_a &= RT \log \frac{(c_K)_a (c_{Cl})_a}{(c_{KCl})_a} \\ (\mu'_{KCl})_b - (\mu'_K + \mu'_{Cl})_b &= RT \log \frac{(c_K)_b (c_{Cl})_b}{(c_{KCl})_b}\end{aligned}\right\},$$

was, wenn gesetzt wird:

$$\left.\begin{aligned}(\mu'_{KCl})_a - (\mu'_K + \mu'_{Cl})_a &= RT \log C_a \\ (\mu'_{KCl})_b - (\mu'_K + \mu'_{Cl})_b &= RT \log C_b\end{aligned}\right\}, \tag{5}$$

übergeht in:

$$\frac{(\alpha_a c_a)^2}{(1-\alpha_a)c_a} = C_a; \qquad \frac{(\alpha_b c_b)^2}{(1-\alpha_b)c_b} = C_b, \tag{6}$$

d. h. in den gewöhnlichen Dissociationsisothermen. C_a und C_b sind die beiden „Dissociationskonstanten".

Die drei Gleichungen (3) und (6) sind die fundamentalen Gleichungen unseres Problems; alle andern Beziehungen sind von diesen drei abhängig.

Es sei noch bemerkt, dass die Konstanten K_{KCl}, C_a und C_b nur in verdünnten Lösungen nahezu unabhängig von c sind, weil alsdann die Grössen μ' als unabhängig von den verschiedenen Konzentrationen angesehen werden können. Aber jedenfalls sind die Gleichungen (3) und (6) streng genau, und sind die „Konstanten" K_{KCl}, C_a und C_b durch (2) und (5) gegeben.

c. Nun geht aus (6) hervor:

$$\frac{(\alpha_a c_a)^2}{(\alpha_b c_b)^2} = \frac{(1-\alpha_a)c_a}{(1-\alpha_b)c_b} \frac{C_a}{C_b},$$

d. h. mit Rücksicht auf (3):

$$\frac{(\alpha_a c_a)^2}{(\alpha_b c_b)^2} = K_{KCl} \frac{C_a}{C_b}. \tag{7}$$

Und da nach (4):

$$(\mu_K + \mu_{Cl})_a = (\mu_K + \mu_{Cl})_b$$

ist, so ist auch:

$$[(\mu'_K)_b - (\mu'_K)_a] + [(\mu'_{Cl})_b - (\mu'_{Cl})_a] = RT \log \frac{(c_K)_a}{(c_K)_b} \frac{(c_{Cl})_a}{(c_{Cl})_b},$$

was mit der Schreibweise:

$$(\mu'_K)_b - (\mu'_K)_a = RT \log K_K; \quad (\mu'_{Cl})_b - (\mu'_{Cl})_a = RT \log K_{Cl}, \tag{8}$$

wo K_K und K_{Cl} in Analogie mit (2) die „Teilungskonstanten" der einzelnen Ionen K und Cl sind, übergeht in:

$$\frac{(\alpha_a c_a)^2}{(\alpha_b c_b)^2} = K_K \times K_{Cl}, \tag{9}$$

eine Gleichung, welche ebenso wie (7) aus den drei Hauptgleichungen (3) und (6) hervorgeht, und welcher in dieser Form von mir (loc. cit.), und in einer etwas abweichenden Gestalt (siehe oben) von Luther hergeleitet wurde.

Kombination von (7) und (9) ergibt sofort die Bezeichnung:

$$K_K \times K_{Cl} = K_{KCl} \frac{C_a}{C_b}, \tag{10}$$

welche schon von Nernst[1]) gegeben wurde. Dieselbe kann auch direkt aus (2), (5) und (8) als eine Identität aufgeschrieben werden.

d. Da bei gesättigten Lösungen:

$$[\mu_{KCl}] = (\mu_{KCl})_a; \quad [\mu_{KCl}] = (\mu_{KCl})_b,$$

wenn $[\mu_{KCl}]$ das Potential des festen Salzes ist, so ist auch:

$$(\mu_{KCl})_a = (\mu_{KCl})_b,$$

d. h. gesättigte Lösungen irgend einer Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln stehen immer im Teilungsgleichgewicht; und umgekehrt: Ist von zwei Lösungen, welche sich im Teilungsgleichgewicht befinden, die eine gesättigt, so wird auch die andere Lösung gesättigt sein.

Diese Eigenschaft wurde schon im Jahre 1895 von mir bewiesen[2]). Etwas später (1896) kam auch Luther[3]) zu demselben Satz.

e. Aus (3) und (9) geht noch hervor:

$$\frac{1-\alpha_a}{\alpha_a} : \frac{1-\alpha_b}{\alpha_b} = \frac{K_{KCl}}{\sqrt{K_K . K_{Cl}}}, \tag{11}$$

d. h., das Verhältnis der beiden Dissociationsquotienten $(1-\alpha):\alpha$ hat bei verdünnten Lösungen einen nahezu konstanten Wert (denn alsdann sind die Grössen K als unabhängig von c zu betrachten).

Auch diese Folgerung ist schon von Luther gezogen (loc. cit. S. 538).

f. Bis soweit die Theorie des Teilungsgleichgewichtes. Die Gleichungen (3) und (6) sind die fundamentalen Beziehungen, aus welchen die Nebenbeziehungen (7), (9) und (10), sowie (11) hergeleitet werden können.

Aber jetzt wollen wir beweisen, dass bei jedem Teilungsgleichgewicht und folglich auch bei gesättigten Lösungen eines Elektro-

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 138 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. 17, 265 (1895) in der zweiten der vielfach übersehenen Abhandlungen: „Über die genauen Formeln usw.“ [Diese Zeitschr. 15, 457 (1894) und 17, 245 (1895)].

[3]) Loc. cit. 539.

lyten in verschiedenen Lösungsmitteln (welche Lösungen ja nach dem obigen Satz [siehe unter d.] immer im Gleichgewicht stehen) angenähert gilt:

$$\underline{K_{KCl} \simeq \sqrt{K_K . K_{Cl}}}, \tag{12}$$

so dass auch nach (11):

$$\underline{\alpha_a \simeq \alpha_b} \tag{13}$$

ist, d. i. das von Walden experimentell gefundene merkwürdige Resultat, dass die Dissociationsgrade von gesättigten Lösungen eines nämlichen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln ungefähr gleich sind (siehe § 1).

Aber wie aus unsern obigen Darlegungen hervorgeht, ist der Fall von gesättigten Lösungen nur ein Spezialfall des viel allgemeinern Falles, dass die Lösungen nicht gesättigt sind, sondern im Teilungsgleichgewicht stehen.

3. Beweis des obigen Satzes. Die zu beweisende Gleichung (12) kann nach (2) und (8) geschrieben werden:

$$(\mu'_{KCl})_b - (\mu'_{KCl})_a = {}^1\!/_2 [(\mu'_K)_b - (\mu'_K)_a + (\mu'_{Cl})_b - (\mu'_{Cl})_a],$$

oder:

$$(\mu'_{KCl})_a - {}^1\!/_2 [(\mu'_K)_a + (\mu'_{Cl})_a] = (\mu'_{KCl})_b - {}^1\!/_2 [(\mu'_K)_b + (\mu'_{Cl})_b],$$

d. h. die Differenz der μ'-Werte der neutralen Moleküle und des Mittelwertes dieser Werte bei den beiden Ionen sollen in allen Lösungsmitteln, welche im Teilungsgleichgewicht stehen — folglich auch in allen gesättigten Lösungen — annähernd gleich sein.

Wir wissen, dass das totale thermodynamische Potential eines Gemisches von verschiedenen Stoffen angegeben wird durch:

$$Z = C - \Omega + RT\Sigma(n_1 . \log c_1),$$

wo: $$C = -\Sigma(n_1 k_1)T(\log T - 1) + \Sigma(n_1(e_1)_0) - T\Sigma(n_1(s_1)_0),$$

und: $$\Omega = \int p dV - pV - RT\Sigma n_1 . \log \Sigma n_1$$

ist. Mit der van der Waalsschen Zustandgleichung:

$$p = \frac{\Sigma n_1 . RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

wird:

$$\Omega = \Sigma n_1 . RT \log \frac{V - b}{\Sigma n_1} + \frac{a}{V} - pV.$$

Wir werden jetzt:

$$\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = C_1 - \omega_1 + RT \log c_1,$$

wo: $$C_1 = \frac{\partial C}{\partial n_1} \quad \text{und:} \quad \omega_1 = \frac{\partial \Omega}{\partial n_1},$$

bestimmen. C_1 ist offenbar:

$$C_1 = -k_1 T(\log T - 1) + (e_1)_0 - T(s_1)_0,$$

somit eine ausser von T nur von den Konstanten k_1, $(e_1)_0$, $(s_1)_0$, welche der Molekülart n_1 zukommen, abhängige Grösse. Mit ω_1 ist dieses jedoch nicht der Fall. Man findet:

$$\omega_1 = RT\left(\log\frac{V-b}{\Sigma n_1} - 1\right) + \frac{\Sigma n_1 . RT}{V-b}\left(\frac{\partial V}{\partial n_1} - \frac{\partial b}{\partial n_1}\right) - \frac{a}{V^2}\frac{\partial V}{\partial n_1} + \\ + \frac{1}{V}\frac{\partial a}{\partial n_1} - p\frac{\partial V}{\partial n_1},$$

oder mit Rücksicht auf die Zustandsgleichung:

$$\omega_1 = RT\left(\log\frac{V-b}{\Sigma n_1} - 1\right) - \frac{\Sigma n_1 . RT}{V-b}\frac{\partial b}{\partial n_1} + \frac{1}{V}\frac{\partial a}{\partial n_1},$$

weil alle Glieder mit $\frac{\partial V}{\partial n_1}$ wegfallen.

Nun kann bei Flüssigkeiten, mit Vernachlässigung von p, für $\frac{\Sigma n_1 . RT}{V-b}$ geschrieben werden a/v^2 und b statt v, so dass wir angenähert erhalten:

$$\omega_1 = RT\left[\log\frac{RT}{a/b^2} - 1\right] - \frac{a}{b^2}\frac{\partial b}{\partial n_1} + \frac{1}{b}\frac{\partial a}{\partial n_1},$$

oder auch:

$$\omega_1 = RT\left[\log\frac{RT}{a/b^2} - 1\right] + \frac{\partial}{\partial n_1}\frac{a}{b}\ ^{1)}.$$

Da nun $\mu_1' = C_1 - \omega_1$ ist, so wird:

$$\mu'_{KCl} - \tfrac{1}{2}(\mu'_K + \mu'_{Cl}) = C_{KCl} - \tfrac{1}{2}(C_K + C_{Cl}) - \\ - \left[\frac{\partial}{\partial n_{KCl}}\frac{a}{b} - \frac{1}{2}\left\{\frac{\partial}{\partial n_K}\frac{a}{b} + \frac{\partial}{\partial n_{Cl}}\frac{a}{b}\right\}\right],$$

wobei das Hauptglied von ω, nämlich $RT \log a/b^2$, welches hauptsächlich vom Lösungsmittel abhängt (da a und b sich auf die ganze

[1]) Eine strenge Rechnung, wobei der Unterschied zwischen b und v berücksichtigt wird, gibt noch ein Glied $-RT\frac{\partial}{\partial n_1}\log a/b^2$ hinzu. Aber dieses kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Siehe auch meinen Aufsatz in den Arch. Teyler (2) **10**, Première Partie (1905): „L'expression pour le potentiel moléculaire, etc."

Lösung beziehen), durch die Operation $\omega_{KCl} - \frac{1}{2}(\omega_K + \omega_{Cl})$ glatt verschwindet. Es bleiben also nur Glieder übrig, welche der Hauptsache nach — da a/b angenähert als eine lineare Funktion der Molekülzahlen betrachtet werden kann — allein von den gelösten Molekülen und Ionen abhängig sind, und demnach für alle Lösungsmittel ungefähr denselben Wert besitzen werden. Denn ist:

$$\frac{a}{b} \simeq n_1 \frac{a_1}{b_1} + n_2 \frac{a_2}{b_2} + n_3 \frac{a_3}{b_3} + n_4 \frac{a_4}{b_4},$$

so ist, wenn n_1 sich auf das Lösungsmittel, n_2 auf das KCl, n_3 auf K und n_4 auf Cl bezieht:

$$\frac{\partial}{\partial n_2}\frac{a}{b} - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial n_3}\frac{a}{b} + \frac{\partial}{\partial n_4}\frac{a}{b}\right) \simeq \frac{a_2}{b_2} - \frac{1}{2}\left(\frac{a_3}{b_3} + \frac{a_4}{b_4}\right),$$

folglich nahezu unabhängig von n_1, d. h. vom Lösungsmittel.

Die Eigenschaft (12), und damit auch (13), ist folglich bewiesen.

4. Die Abegg-Bodländersche Beziehung zwischen Löslichkeit und Ionisierungstendenz.

Ist also angenähert $K_{KCl} \simeq \sqrt{K_K . K_{Cl}}$, so ist auch nach (10) mit der gleichen Annäherung $\frac{C_a}{C_b} \simeq K_{KCl}$. Weiter wird nach (3), (6) usw. angenähert:

$$\frac{c_a}{c_b} \simeq K_{KCl} \simeq \sqrt{K_K . K_{Cl}} \simeq \frac{C_a}{C_b}, \tag{14}$$

woraus der merkwürdige Satz hervorgeht, dass die Gleichgewichtskonzentrationen beim Teilungsgleichgewicht, folglich auch die Sättigungskonzentrationen c_a und c_b sich angenähert wie die Dissociationskonstanten C_a und C_b in den betreffenden Lösungsmitteln verhalten.

Das ist also der sehr einfache theoretische Hintergrund der Abegg-Bodländerschen Beziehung zwischen Löslichkeit und Ionisierungstendenz.

Dieses gilt selbstverständlich nur für je einen Elektrolyt in verschiedenen Lösungsmitteln. Die einfache Löslichkeit eines Salzes ist gegeben durch:

$$[\mu_{KCl}] = \mu_{KCl},$$

was mit $\mu_{KCl} = \mu'_{KCl} + RT \log(1-\alpha)c$ übergeht in:

$$(1-\alpha)c = K, \tag{15}$$

wenn:

$$[\mu_{KCl}] - \mu'_{KCl} = RT \log K \tag{16}$$

gesetzt wird.

Für zwei verschiedene Elektrolyte im nämlichen Lösungsmittel gilt also nur die Beziehung:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{K_1}{K_2}\,\frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}, \tag{17}$$

so dass die Löslichkeiten, ausser von den Dissociationsgraden α_1 und α_2, auch von den Löslichkeitskonstanten der betreffenden Salze abhängig sind.

Dezember 1906.

Über abnorm grosse Ionenbeweglichkeiten.

Von

A. Hantzsch und **Kenneth S. Caldwell.**

Mit 1 Figur im Text.

Vor kurzem hat H. Danneel auf Grund von Beobachtungen Dempwolffs[1]) und Tijmstras[2]) über die unerwartet grosse Leitfähigkeit des Natriummethylats in Methylalkohol eine „Notiz über Ionengeschwindigkeiten"[3]) veröffentlicht, auf deren Grundgedanken wir schon vor geraumer Zeit durch eigene Beobachtungen selbständig geführt worden sind, und den wir experimentell und theoretisch noch etwas weiter verfolgen und entwickeln konnten. Da nach den oben zitierten Autoren das Methoxylion in Methylalkohol eine abnorm grosse Wanderungsgeschwindigkeit besitzt (eine viel grössere als das Hydroxylion, und eine doppelt so grosse als die Halogenionen in demselben Lösungsmittel), so folgt nach Danneel, „dass jedes Ion eine scheinbare Beschleunigung erfährt, wenn in der Lösung Moleküle sind, die ein gleiches Ion abzuspalten vermögen; also würden die Ionen eines nur teilweise dissociierten Salzes infolge der Anwesenheit des undissociierten Moleküls eine scheinbare Beweglichkeitserhöhung erfahren."

Wir haben nun bei einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über den Zustand von Elektrolyten in Pyridinlösung ähnliche Beobachtungen gemacht.

Den Ausgangspunkt bildete die Beobachtung, dass Pyridoniumjodid, $C_5H_5NH.J$ in Pyridinlösung ausserordentlich viel besser leitet, als Alkalijodide. Diese Beobachtung veranlasste zuerst zu einer vergleichenden Untersuchung von andern Pyridoniumsalzen und den entsprechenden Kaliumsalzen in Pyridinlösung und führte sodann zu der Übertragung dieser für ein basenbildendes Lösungsmittel gültigen Versuche auf ein saures

[1]) Phys. Zeitschr. **5**, 637.
[2]) Diese Zeitschr. **49**, 345 (1904).
[3]) Z. f. Elektroch. **11**, 249.

Medium, nämlich zu Vergleichen von Alkaliformiaten in Ameisensäure und von Alkaliacetaten in Essigsäure mit Alkalihaloiden in denselben Säuren. Leider war die Auswahl geeigneter Salze deshalb recht beschränkt, weil sich nur wenige in den betreffenden Medien genügend reichlich lösen. Aus demselben Grunde waren einige Extrapolationen nicht zu umgehen. Alle Versuche sind bei 25° ausgeführt worden.

1. Pyridoniumsalze und Kaliumsalze in Pyridin.

Pyridoniumjodid ergab uns bei v_{32} den hohen Wert $\mu_{32} = 27{\cdot}4$. Kaliumjodid ist wegen zu geringer Löslichkeit nur bei grössern Verdünnungen gemessen worden. v. Laszczynski und v. Gorski[1]) fanden:

$$KJ \text{ bei } 18^0 \text{ und } v_{178} : \mu = 22{\cdot}0;$$

woraus extrapoliert wird:

$$KJ \text{ bei } 25^0 \text{ und } v_{32} : \mu = 13{\cdot}0.$$

Ebenso ergibt sich aus Carrara und Levys[2]) Untersuchung einer Jodkaliumlösung bei v_{200} und deren Temperaturkoeffizienten:

$$KJ \text{ bei } 25^0 \text{ und } v_{32} : \mu = 14{\cdot}0,$$

also im Mittel: $KJ : \mu_{32} = 13{\cdot}5$.

Kaliumjodid leitet also in Pyridinlösung nur etwa halb so gut wie Pyridoniumjodid.

Ähnliche Differenzen ergaben uns die vergleichenden Messungen der Pyridinlösungen von Pyridoniumpikrat (Pikrinsäure) und Kaliumpikrat, welch letzteres allerdings noch so schwer löslich ist, dass von grössern Verdünnungen auf v_{32} extrapoliert werden musste.

Pyridoniumpikrat in Pyridin:	$\mu_{32} = 18{\cdot}8$;	$\mu_{64} = 22{\cdot}3$
Kaliumpikrat desgl. gemessen:	$\mu_{96} = 9{\cdot}2$;	$\mu_{192} = 11{\cdot}8$
Kaliumpikrat extrapoliert:	$\mu_{32} = 5{\cdot}0$	

Endlich gestattete Kaliumnitroform wegen seiner Leichtlöslichkeit einen direkten Vergleich mit dem ganz beständigen Pyridoniumnitroform:

Pyridoniumnitroform in Pyridin:	$\mu_{32} = 33{\cdot}3$;	$\mu_{64} = 37{\cdot}1$
Kaliumnitroform in Pyridin:	$\mu_{32} = 19{\cdot}6$;	$\mu_{64} = 22{\cdot}9$

Die Zusammenstellung der Leitfähigkeitswerte dieser sechs Salze bei v_{32} und 25° zeigt nicht nur, dass die Leitfähigkeit der Pyridoniumsalze in Pyridin stets sehr viel grösser ist, sondern auch, dass die Differenz zwischen den Kalium- und Pyridoniumsalzen der drei Säuren Nitroform, Pikrinsäure und Jodwasserstoff fast genau gleich gross ist.

---

[1]) Z. f. Elektroch. **4**, 289.
[2]) Gazz. chim. **32**, II, **44** (1902).

Pyridinlösung von	μ_{32}	Differenz
Pyridoniumnitroform	33·3	$\Delta = 13{\cdot}7$
Kaliumnitroform	19·6	
Pyridoniumjodid	27·4	$\Delta = 13{\cdot}9$
Kaliumjodid	13·5	
Pyridoniumpikrat	18·8	$\Delta = 13{\cdot}8$
Kaliumpikrat	5·0	

Hieraus darf man wohl schliessen, dass Pyridonium- und Kaliumsalze in Pyridinlösung fast gleichstark dissociiert sind; die viel grössere Leitfähigkeit der drei Pyridinsalze in Pyridin ist daher bei der Gleichheit der Anionen darauf zurückzuführen, dass die Pyridoniumionen in Pyridinlösung viel besser leiten, als die Kaliumionen. Nun kann aber die wirkliche oder absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumions, C_5H_5NH, in Pyridin nicht grösser sein, als die des Kaliumions, weil bekanntlich Kalium eine viel grössere Ionenbeweglichkeit besitzt als alle organischen Ammoniumionen, deren Wanderungsgeschwindigkeit ausserdem noch mit zunehmendem Molekulargewicht beträchtlich abnimmt. So sollte gerade umgekehrt die wahre Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumions auch in Pyridinlösung beträchtlich kleiner sein als die des Ammonium-, bzw. Kaliumions.

Dass nicht die wahre Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumions die Ursache der grossen Leitfähigkeit der Pyridoniumsalze in Pyridin ist, geht auch daraus hervor, dass Methylpyridoniumjodid, also das Ion der quaternären Ammoniumbase, $C_5H_5NCH_3$, in Pyridin erheblich schlechter leitet als Pyridoniumion, C_5H_5NH, obgleich nach Bredig doch gerade die quaternären Ammoniumionen eine erheblich grössere Ionenbeweglichkeit in Wasser besitzen als die isomeren niedriger substituierter Ionen. Gefunden wurde nämlich für:

Methylpyridoniumjodid, $C_5H_5NCH_3J$, in Pyridin:

μ_{32}	μ_{64}	μ_{128}
17·2	20·6	24·9

Pyridonium leitet also in Pyridin unvergleichlich besser als das analog gebaute Methylpyridonium und auch als die Alkalimetalle.

Das gleiche gilt, mutatis mutandis, für Anionen in analogen sauren Lösungsmitteln.

2. Alkaliformiate und Alkalihaloide in Ameisensäure.

Hier konnte zunächst, was bei den Pyridinlösungen wegen des tiefen Erstarrungspunktes der Base und wegen der bei dieser niedrigen Temperatur sehr geringen Löslichkeit der Salze nicht möglich war, kryo-

skopisch direkt nachgewiesen werden, dass die Formiate und die Haloidsalze der Alkalimetalle fast dieselben *i*-Werte, also fast identische Dissociationsgrade besitzen, und dass sie ausserdem schon bei mässiger Verdünnung fast total dissociiert sind.

Molekulargewichte in Ameisensäure (Mol. Erniedrigung = 22·8)[1].

	p (g Salz auf 100 g Säure)	Δ (Siedepunkts-erhöhung)	M (Gefundenes Mol.-Gew.)	$i = \frac{\text{ber. } M}{\text{gef. } M}$
Natriumformiat Mol.-Gew. 68	0·763	0·525	33·1	2·1
	2·000	1·390	32·8	2·1
	4·379	3·195	31·2	2·2
Natriumchlorid Mol.-Gew. 58·5	1·526	1·18	29·5	2·0
	2·467	1·94	29·0	2·0
	4·644	3·73	28·4	2·1
Kaliumchlorid Mol.-Gew. 74·5	1·055	0·64	37·6	2·1
	1·696	1·03	37·5	2·0
	3·446	2·10	37·4	2·0

Fast die gleichen *i*-Werte erhält man auch aus den Zahlen E. Beckmanns (loc. cit. S. 140) durch Umrechnung, nämlich für:

Na-Formiat im Mittel $i = 1·9$; *K*-Formiat im Mittel $i = 2·0$.

Trotz der fast gleichen Ionenkonzentration von Chloriden und Formiaten sind aber die Leitfähigkeiten der Alkaliformiate in Ameisensäure sehr viel grösser als die der Haloidsalze. Dies zeigt die folgende Tabelle, in der die μ_{32}-Werte der Haloidsalze aus den von Zanninovich-Tessarin erhaltenen Zahlen inter- oder extrapoliert sind. Das Leitvermögen der Formiate wurde mit einer durch Ausfrieren erhaltenen Säure von der spezifischen Leitfähigkeit $1·6 . 10^{-4}$ bestimmt, die danach zweifellos noch reiner war, als die des genannten Autors, welche die Leitfähigkeit $2·9 . 10^{-4}$ besass.

Leitfähigkeiten in ameisensaurer Lösung.

	$\mu_{13·5}$	μ_{24}	μ_{28}	μ_{32}	μ_{47}	μ_{64}
K-Formiat	56·5	—	59·8	61·0	—	—
K-Chlorid	—	—	—	40·7	—	43·5
Na-Formiat	—	56·7	—	58·0	60·4	—
Na-Chlorid	—	—	—	37·4	—	39·4

Hieraus ergibt sich:

Leitfähigkeitsdifferenz der zwei Kaliumsalze $\Delta_{32} = 20·3$

" " " Natriumsalze $\Delta_{32} = 20·6$

[1]) E. Beckmann, Diese Zeitschr. **57**, 2, 132 (1907).

Der Unterschied der Leitfähigkeiten zwischen Kaliumchlorid und Kaliumformiat in Ameisensäure ist also fast gleich dem zwischen Natriumchlorid und Natriumformiat.

Nehmen wir nun an, dass die Überführungszahlen der Ionen der Alkalichloride in Ameisensäurelösung von derselben Grösse sind, wie in wässeriger Lösung, so ergibt sich aus den obigen Werten der zwei Kaliumsalze, wenn *u, v, v'* die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen $K^{\cdot}$, resp. $(H.COO)'$, Cl' in Ameisensäurelösung darstellen:

$$\frac{u}{u+v'} = 0{\cdot}494\,; \quad n(u+v') = 40{\cdot}7\,; \quad n(u+v) = 61\,,$$

und hieraus:

$$\frac{v}{v'} = \frac{40{\cdot}9}{20{\cdot}6} = 1{\cdot}98\,,$$

d. i. die scheinbare Wanderungsgeschwindigkeit des Ameisensäureions ist in Ameisensäurelösung fast doppelt so gross als die des Chlorions.

Ähnlich folgt aus den für die Natriumsalze gefundenen Werten:

$$\frac{u}{u+v'} = 0{\cdot}386\,; \quad n(u+v') = 37{\cdot}4\,; \quad n(u+v) = 58$$

$$\frac{v}{v'} = \frac{43{\cdot}6}{23} = 1{\cdot}90$$

wieder fast genau dieselbe abnorme, beinahe doppelt so grosse scheinbare Beweglichkeit des Formiations in Ameisensäure.

In wässeriger Lösung sind aber gerade umgekehrt die Chloride viel bessere Leiter als die Formiate:

$v = 32$	In Wasser	In Ameisensäure
K-Chlorid	135·7	40·7
K-Formiat	115·7	61·0
Na-Chlorid	113·6	37·4
Na-Formiat [1])	93·6	58·0

So ergibt sich auch das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Anionen in wässeriger Lösung zu:

$$\frac{v_1}{v} = \frac{46{\cdot}7}{65{\cdot}4} = 0{\cdot}714\,,$$

d. i. das Formiation wandert in wässeriger Lösung nur reichlich $^2/_3$ mal so schnell, als das Chlorion.

3. Alkaliacetate und Alkalihaloide in Essigsäure.

Die Vergleiche brauchten nach den vorhergehenden Resultaten weniger ins Detail zu gehen. Dies verbot sich aber auch durch die

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. S. 168.

viel geringere Löslichkeit der Haloidsalze in Eisessig. Deshalb konnte überhaupt kein Kaliumhaloid, sondern nur Natriumjodid gemessen und mit dem von Vollmer[1]) untersuchten Kaliumacetat verglichen werden. Die verwendete Essigsäure leitete weniger als $0{\cdot}6.10^{-7}$, war also ganz rein.

Natriumjodid bei 25° $\mu_{64} = 0{\cdot}38$
Kaliumacetat bei 26° $\mu_{71} = 6{\cdot}0$

Obgleich sich diese Zahlen nicht direkt vergleichen lassen, so zeigen sie doch ganz besonders scharf, dass auch Acetate in Essigsäure ausserordentlich viel besser leiten, als die andern Salze. Beiläufig bemerkt, stimmt die Tatsache, dass die absoluten Leitfähigkeitswerte in Essigsäure sehr gering sind im Vergleich mit den Werten in Ameisensäure, mit der von Beckmann (loc. cit.) ermittelten Tatsache überein, dass Salze in Essigsäurelösung nur sehr wenig dissociiert sind.

Endlich sei noch auf das ganz analoge Verhalten eines Bromids in flüssigem Bromwasserstoff hingewiesen: Nach Steele, McIntosh und Archibald[2]) ist die Leitfähigkeit von Trimethylammoniumbromid in diesem Medium sehr beträchtlich, aber die Überführungszahl des Trimethylammoniums sehr gering, also die Wanderungsgeschwindigkeit des Broms in Bromwasserstoff sehr gross.

Schliesslich sei vorgreifend erwähnt, dass auch nach einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über die Leitfähigkeit verschiedener Stoffe in absoluter Schwefelsäure mehrere anscheinend ganz abnorme Erscheinungen ebenfalls darauf zurückgeführt werden müssen, dass das Anion SO_4H der sauren Sulfate unvergleichlich viel rascher wandert als die Kationen.

Nur eine Ausnahme scheint vorhanden zu sein: Nach Franklin und Cady[3]) soll die Wanderung des Ammoniumions in flüssigem Ammoniak, die allerdings nur durch Verschiebung eines Meniskus gemessen wurde, beträchtlich kleiner sein als die des Kaliumions. Da hiernach flüssiges Ammoniak sich als Lösungsmittel entgegengesetzt verhalten würde als Pyridin und die übrigen Medien, so wäre eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse in flüssigem Ammoniak sehr erwünscht.

Tatsächlich ist also nach den obigen Versuchsreihen nachgewiesen: Pyridoniumion scheint abnorm rasch zu wandern in Pyridinlösung, Ameisensäureion in Ameisensäure, Essigsäureion in Essigsäure, Methoxylion in Methylalkohol, Brom in Bromwasserstoff und Sulfation in

---

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 187 (1899).
[2]) Trans. Royal Soc. (A) **205**, 99—167. [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 519.

Schwefelsäure. Die Erklärungen, die schon vor dem Bekanntwerden von Danneels Notiz für dieses eigenartige Phänomen gegeben worden sind, seien zunächst für den Fall: Pyridoniumion (PyH) in Pyridin (Py) näher ausgeführt.

Die abnorm hohe Leitfähigkeit von Pyridoniumsalzen in Pyridin kann, wie gezeigt wurde, nicht auf eine wirklich abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit von Pyridinion in Pyridin zurückgeführt werden; sie muss daher — wenigstens zum Teil — eine scheinbare sein: das Pyridoniumion wird also nicht, wie z. B. das Kaliumion durch die ganze Flüssigkeitsschicht des Pyridins ohne Beteiligung des Lösungsmittels hindurchwandern, sondern das Pyridonium wird mit dem Pyridin so reagieren, dass sich das Lösungsmittel an dem Wanderungsvorgange aktiv beteiligt: Dies ist nur möglich dadurch, dass das Ion PyH seinen Wasserstoff an ein benachbartes Pyridinmolekül Py abgibt, das dadurch zu PyH wird, und dass sich dieser Vorgang kontinuierlich wiederholt: danach wird gewissermassen der elektrisch geladene Wasserstoff des Pyridoniums PyH von einem Pyridinmolekül zum andern transportiert:

$$PyH + Py + Py \cdot\cdot \rightarrow Py + PyH + Py \cdot\cdot \rightarrow Py + Py + PyH \cdot\cdot$$

Analoges gilt natürlich für die Anionen in sauren Lösungsmitteln, also z. B. für Formiation in Ameisensäure, Acetation in Essigsäure, Bromion in Bromwasserstoff, Sulfation in Schwefelsäure; nur dass hierbei der bewegliche Wasserstoff vom undissociierten Lösungsmittel an das Anion abgegeben wird und so die elektrische Ladung ohne Wanderung des Anions zu wandern vermag:

$$HCO_2' + HCO_2H \rightarrow HCO_2H + CO_2H'\,; \quad Br' + HBr \rightarrow BrH + Br'$$
$$SO_4H' + HSO_4H \rightarrow SO_4H_2 + SO_4H'.$$

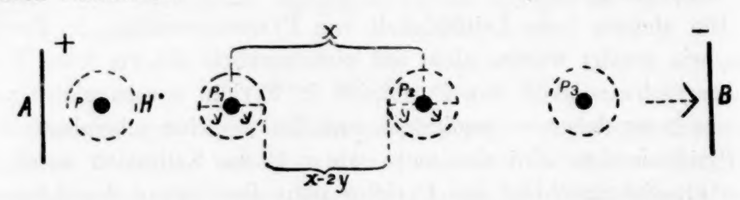
Diese Verhältnisse lassen sich nach den Anschauungen der Molekulartheorie noch etwas weiter entwickeln. Dies möge für die scheinbare Wanderung von Pyridoniumion in Pyridin ausgeführt werden.

Nehmen wir an, dass die kugelförmig gedachten Moleküle des Lösungsmittels (Pyridin) durch $P_1, P_2, P_3\ldots$ repräsentiert werden; dass die Kugeloberfläche, deren Mittelpunkte P, und deren Radius y sei, der Ort des Wasserstoffatoms ist, welches mit einem Pyridinmolekül das Pyridoniumion bildet, und dass x die Entfernung zwischen den Mittelpunkten P_1 und P_2 zweier Nachbarmoleküle des Lösungsmittels bezeichnet.

Wir wollen ferner annehmen, dass das Wasserstoffatom der Sitz

der positiven Ladung auf dem so entstehenden Pyridoniumion, C_5H_5NH, ist.

Die Wanderung des Ions wird nun in Pyridinlösung folgendermassen stattfinden:



Zuerst wandert das Ion $P — H^{\cdot}$ in der Richtung von A nach B durch den Raum zwischen zwei Molekülen des Lösungsmittels, bis es in die Entfernung y von dem nächststehenden Moleküle P_1 kommt, in welcher die Anziehungskraft zwischen P_1 und $H^{\cdot}$ ebenso gross wie die zwischen P und $H^{\cdot}$ ist. Alsdann wird ein Austausch stattfinden, das geladene Wasserstoffatom an das Molekül P_1 treten und ein neues Ion $P_1 — H^{\cdot}$ bilden, das seinerseits weiter nach P_2 wandert usw. Die ganze Strecke, die das Pyridoniumion in Pyridin durchläuft, wird also durch $n(x — 2y)$ ausgedrückt, wobei n eine von der Entfernung zwischen den Elektroden abhängige Konstante ist.

Dagegen wandert in der Pyridinlösung eines Kaliumsalzes das Kaliumion durch die ganze Strecke nx; wenn nun v_p, bzw. v_k die wahren Wanderungsgeschwindigkeiten des Pyridin-, bzw. Kaliumions darstellen, so haben wir für das Verhältnis zwischen den beobachteten Werten von v_p und v_k folgende Gleichung:

$$\frac{v_{p\,\text{beob.}}}{v_{k\,\text{beob.}}} = \frac{nx | v_k}{n(x — 2y) | v_p} = \frac{v_p}{v_k} \cdot \frac{x}{x — 2y},$$

d. h. in Pyridinlösung ist der Wert des Bruchs (beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit des Pyridoniumions): (beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumions) $\frac{x}{x — 2y}$ mal so gross, als man nach Analogie der Werte in andern Lösungen erwarten sollte.

Alle diese abnorm hohen Wanderungsgeschwindigkeiten von Ionen sind also nur scheinbar abnorm; sie kommen dadurch zustande, dass sich geladene Wasserstoffatome ablösen, entweder primär vom Kation, wie im Falle Pyridoniumjodid in Pyridin, oder primär vom Lösungsmittel, wie im Falle Formiat in Ameisensäure und Acetat in Essigsäure; es ist danach nur die bekannte Beweglichkeit des Wasserstoffs in neuer Form die Ursache dieser Erscheinung.

So zeigt sich auch die bekannte Schwerbeweglichkeit des Alkyls bei diesem Phänomen wieder nur in neuer Form darin, dass Methylpyridoniumjodid im Pyridin diese Abnormität nicht oder, richtiger, nur in sehr geringem Grade zeigt. Denn es ist bei 25° für:

Pyridoniumjodid	μ_{32}	$= 27{\cdot}4$
Methylpyridoniumjodid	μ_{32}	$= 17{\cdot}0$
Kaliumjodid	μ_{32}	$= 14{\cdot}0$.

Allerdings ist der Wert von Methylpyridoniumjodid doch etwas höher als der von Kaliumjodid. Dies weist, da Methylpyridonium sicher langsamer wandert als Kalium, darauf hin, dass auch das Methyl im Ion $C_5H_5NCH_3$ in geringem Grade abgelöst und auf ein Nachbarmolekül C_5H_5N übertragen wird.

Für die scheinbar abnorm grossen Wanderungsgeschwindigkeiten von Ameisensäureion in Ameisensäure und Essigsäureion in Essigsäure gilt natürlich dasselbe.

Dass diese Fähigkeit der Ionen, mit dem Lösungsmittel zu reagieren, auch für beide Ionen des Wassers in wässeriger Lösung anzunehmen sein dürfte:

$$H' + OH_2 \rightarrow HOH + H^{\cdot}; \quad OH' + HOH \rightarrow OH_2 + OH';$$

hat bereits Danneel erwähnt. Es sei nur noch vorgreifend bemerkt, dass die Reaktion zwischen Wasserstoffion und Wasser demnächst von dem einen von uns noch in einem andern Sinne nachgewiesen werden wird; es findet nämlich unter gewissen Umständen primär eine Anlagerung von $H^{\cdot}$-Ion an das Wasser statt, genau entsprechend der bekannten Anlagerung von H-Ion an das Ammoniak:

$$H^{\cdot} + H_2O \rightarrow (H_3O)^{\cdot}; \quad H^{\cdot} + H_3N \rightarrow (H_4N)^{\cdot}.$$

So erscheint also zuerst das dem Ammonium analoge „Hydronium", das nur unter gewöhnlichen Bedingungen sekundär wieder in Wasser und H-Ion zerfällt.

Somit wird die Reaktion zwischen Ion und Lösungsmittel, welche die abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit hervorruft, in diesem Falle wohl zweifellos auf einer vorherigen Addition zwischen Ion und Lösungsmittel beruhen, der dann ein Zerfall dieses Additionsproduktes folgt:

$$H^{\cdot} + OH_2 \rightarrow OH_3^{\cdot} \rightarrow OH_2 + H^{\cdot} \ldots$$

Analoge Erscheinungen dürften aber auch in andern Fällen auftreten und damit zu einer bestimmten chemischen Erklärung von der aktiven Beteiligung des Lösungsmittels an der Ionisation führen.

Zusammenfassung.

Lösungen solcher Salze, die entweder dasselbe Anion oder dasselbe Kation zu bilden vermögen, wie das Lösungsmittel selbst (Pyridoniumsalze in Pyridin, Formiate in Ameisensäure, Acetate in Essigsäure, Alkoholate in Alkohol, auch wahrscheinlich Bromide in Bromwasserstoff und Sulfate in Schwefelsäure) zeigen in diesen Lösungen eine abnorm hohe Leitfähigkeit im Vergleich mit allen andern Salzen, die kein Ion mit dem Lösungsmittel gemeinsam haben. Da alle Salze in den gleichen Medien etwa gleich stark dissociiert sind, kann die abnorm hohe Leitfähigkeit der ersten Gruppe von Salzen nur durch eine abnorm hohe Beweglichkeit derjenigen Ionen hervorgebracht werden, die auch aus dem Lösungsmittel gebildet werden können. Diese „abnorme" Ionenbeweglichkeit ist aber nur eine scheinbare. Die Ionen solcher Salze reagieren (teilweise) chemisch mit dem Lösungsmittel unter Beteiligung eines beweglichen Wasserstoffatoms: entweder übertragen die Ammoniumkationen $AmH^{\cdot}$ die Wasserstoffatome, welche als Träger der Elektronen anzusehen sind, auf benachbarte undissociierte Aminmoleküle, oder die Anionen bilden mit den Wasserstoffatomen der benachbarten undissociierten (organischen oder anorganischen) Säuren die undissociierte Wasserstoffverbindung. Dadurch gehen in beiden Fällen die ursprünglich neutralen Nachbarmoleküle des Lösungsmittels in Ionen über — welche Vorgänge sich kontinuierlich bis zur Stelle der Entladung fortsetzen. Die Leitfähigkeit wird also in diesen Fällen nicht nur durch den physikalischen Vorgang der Wanderung des unzersetzten Ions durch die unzersetzte Flüssigkeit bewirkt, sondern durch einen chemischen Vorgang vermehrt, den man sich als ein Überspringen beweglicher, bzw. geladener Wasserstoffatome vorstellen kann, und erscheint dadurch abnorm gross.

Resultate kalorimetrischer Studien[1]).

Von

Emil Bose.

(Mit 13 Figuren im Text.)

Bekanntlich besteht zwischen Mischungswärmen und spezifischen Wärmen ein thermodynamischer Zusammenhang derart, dass die Differenz der Wärmekapazitäten der ungemischten und gemischten Substanzen gleich ist der Änderung der beim Mischen stattfindenden Wärmetönung mit der Temperatur.

Bisher ist weder diese Beziehung, noch die von Nernst abgeleitete Gleichung, welche den Zusammenhang angibt zwischen dem Werte der Mischungswärme und den Dampfspannungen der Komponenten über den ungemischten Substanzen und über der Mischung, einer eingehenden Prüfung unterzogen worden. Die hier nur in ihren Resultaten wiedergegebenen kalorimetrischen Studien stellten sich die Aufgabe, an einigen geeignet gewählten Beispielen diese Lücke so weit auszufüllen, als das durch kalorimetrische Messungen möglich ist. Bei der Wahl der Substanzen musste erstlich darauf gesehen werden, dass die Wärmekapazität der Gemische möglichst verschieden von der der Komponenten vor der Mischung sei, oder, was dasselbe besagt, dass der Verlauf der Kurve der spezifischen Wärmen der Gemische möglichst von der geraden Verbindungslinie zwischen den Werten der reinen Komponenten abweiche. Nur bei solchen Gemischen war ja eine erhebliche Abhängigkeit der Mischungswärme von der Temperatur vorauszusehen. Schon die wenigen Angaben über spezifische Wärmen von wasserhaltigen Alkoholen, die

[1]) Gekürzte und nach verschiedenen Richtungen erweiterte Umarbeitung der Resultate von drei in den Nachrichten der K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen erschienenen Abhandlungen:

Kalorimetrische	Studien	I.	Göttinger	Nachrichten	Math.	phys.	Kl.	1906, 277.
„	„	II.	„	„	„	„	„	1906, 309.
„	„	III.	„	„	„	„	„	1906, 335.

bisher vorliegen (vgl. Landolt und Börnstein, 3. Aufl., wo auch Literatur zusammengestellt ist), liessen in dieser Hinsicht interessante Verhältnisse bei den Wasseralkoholgemischen voraussehen. Anderseits standen auch Partialdruckmessungen, soweit sich im voraus übersehen liess, keine prinzipiellen Schwierigkeiten entgegen, so dass auch in dieser Hinsicht die Gemenge von Wasser mit den niedrigsten Alkoholen günstige Objekte für ein eingehenderes Studium nach den erwähnten Richtungen zu sein schienen.

I. Spezifische Wärmebestimmungen an reinen Alkoholen, sowie Gemischen von Wasser und Alkoholen und von Alkoholen untereinander, nach Versuchen von E. Bose und A. Müller.

Die teils vom Verfasser, teils unter dessen Anleitung mit grosser Sauberkeit von Herrn stud. A. Müller ausgeführten Versuche beziehen sich auf drei Temperaturintervalle, nämlich etwas über 0°, etwas über Zimmertemperatur und zwischen 40 und 50°. Die Messungen wurden nach einer modifizierten Pfaundlerschen Methode ausgeführt, die im Teil I. der „Kalorimetrischen Studien“ eingehend beschrieben worden ist.

A. Spezifische Wärmebestimmungen an reinen Alkoholen.

a. Äthylalkohol.

Messungen über die spezifische Wärme reinen Äthylalkohols liegen in grosser Zahl vor. Stellt man die Resultate derselben zusammen, so bemerkt man zunächst, dass sich jedenfalls in dem bisher untersuchten Gebiete von — 20 bis + 80° die spezifische Wärme des Äthylalkohols sehr nahe geradlinig mit der Temperatur ändert. Dies ermöglicht es, die verschiedenen Bestimmungen übersichtlich in ein Diagramm zusammenzufassen, indem man jede einzelne Bestimmung unter der Mitteltemperatur des untersuchten Intervalles einträgt. Ausser dem zweifellos geradlinigen Verlauf mit der Temperatur ist aber aus der grossen Zahl älterer Bestimmungen nicht viel mit Sicherheit zu entnehmen, denn selbst bei nahe gleichen Temperaturen gehen die Werte oft um viele Prozente auseinander.

Unsere eigenen Versuche ergeben ebenfalls eine sehr nahe geradlinige Abhängigkeit von der Temperatur in dem untersuchten Gebiete. Die einzelnen Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Temperaturanstieg betrug meist etwa 7°.

Tabelle 1.

Spezifische Wärme des Äthylalkohols bei verschiedenen Temperaturen.

Mittlere Temperatur beim Versuche	Spezifische Wärme aus der Messung	Spezifische Wärme aus der Gleichung berechnet	Differenz beider, Δ
5·65	0·5501	0·5492	+ 0·0009
5·07	0·5506	0·5482	+ 0·0024
4·76	0·5465	0·5477	— 0·0012
22·09	0·5754	0·5761	— 0·0007
23·12	0·5773	0·5789	— 0·0016
41·71	0·6119	0·6104	+ 0·0015
41·88	0·6121	0·6107	+ 0·0014
40·52	0·6077	0·6084	— 0·0007

Die Resultate lassen sich in die lineare Gleichung zusammenfassen:

$$c_t = 0{\cdot}5396 + 0{\cdot}001\,698\,t.$$

Mittlerer Fehler des Einzelversuchs: 0·0015.

Mit einer Reihe vorhandener älterer Bestimmungen ist unsere Formel in gutem Einklang, sie scheint auch eine erhebliche Extrapolation nach tiefen Temperaturen zu vertragen, nicht dagegen bis zu erheblich höhern Temperaturen, wo übrigens die Bestimmungen auch noch recht unsicher zu sein scheinen, und zweifellos die Messtechnik noch erheblicher Vervollkommnungen fähig und bedürftig ist.

Von der Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen und innerhalb des von uns durchmessenen Intervalls geben nachstehende Zahlen ein Bild.

Tabelle 1a.

Beobachter	Temperatur	Gefundener Wert	Berechnet nach obiger Formel
Regnault	— 20 °	0·505	0·5056
Nadejdine	— 2·5	0·545	0·535
v. Reis	+ 25·4	0·5788	0·5826
Andrews	+ 45	0·617	0·616

Im übrigen liegen die ältern Bestimmungen meist zu hoch, woran zumeist die Verwendung nicht völlig wasserfreien Alkohols schuld sein dürfte.

b. Propylalkohol.

Zunächst sei hervorgehoben, dass unter der Bezeichnung Propylalkohol in der vorliegenden Veröffentlichung stets der normale Propylalkohol, also *n*-Propylalkohol und niemals Isopropylalkohol zu verstehen

ist. Eine Ausdehnung der ganzen Untersuchung auch auf den Isopropylalkohol wäre von höchstem Interesse gewesen. Leider ist aber der Preis des wirklich reinen Isoalkohols derart hoch, dass wir auf dessen Untersuchung verzichten mussten.

Die am n-Propylalkohol erhaltenen Resultate gibt Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2.

Spezifische Wärme des Propylalkohols bei verschiedenen Temperaturen.

Mittlere Temperatur beim Versuche	Spezifische Wärme aus der Messung	Spezifische Wärme aus der Gleichung berechnet	Differenz beider, Δ
3·52	0·5332	0·5338	— 0·0006
3·10	0·5312	0·5331	— 0·0019
3·14	0·5346	0·5332	+ 0·0014
27·66	0·5754	0·5747	+ 0·0007
27·32	0·5755	0·5741	+ 0·0014
40·26	0·5959	0·5960	— 0·0001
41·91	0·5983	0·5988	— 0·0005
44·23	0·6015	0·6027	— 0·0012

Der mittlere Temperaturanstieg bei den Versuchen betrug ca. 6°. Der Verlauf der spezifischen Wärme ist sehr nahe geradlinig, denn durch Ausgleichsrechnung ergibt sich die Gleichung:

$$c_t = 0{\cdot}5279 + 0{\cdot}001\,692\,t,$$

die mit einem mittlern Fehler des Einzelversuchs von 0·0012 die Resultate unserer Versuche sehr gut darstellt.

Ältere Bestimmungen der spezifischen Wärme des normalen Propylalkohols liegen nur vier vor, aus denen a priori nicht viel über den Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur zu schliessen ist.

Die von uns gefundenen Werte sind erheblich niedriger als die vorliegenden ältern Werte von Pagliani und Louguinine, auch kleiner als die Zahlen von v. Reis, stimmen dagegen trotz der Extrapolation vorzüglich mit dem Werte 0·5186 Nadejdines, da sich für dessen Mitteltemperatur aus unserer Formel 0·5211 berechnet. Auch hier scheint also die Extrapolation unserer Formel zu tiefern Temperaturen ein Stück weit zulässig zu sein. Für höhere Temperaturen fehlen meines Wissens Bestimmungen bisher gänzlich.

Vergleicht man die Werte der spezifischen Wärme beim Äthyl- und Propylalkohol miteinander, so zeigt sich, dass bei gleichen Temperaturen die spezifische Wärme des letztern stets etwas mehr als 2%

kleiner ist als die des erstern. Auffallend ist aber besonders, in welchem Grade die Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme bei den beiden Stoffen übereinstimmen.

c. Methylalkohol.

Der niedrigste Repräsentant der Reihe der Alkohole, der Methylalkohol, zeigt schon ein erheblich komplizierteres Verhalten. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass die ersten Glieder homologer Reihen organischer Verbindungen ganz erheblich abweichende Eigenschaften zeigen; dies zeigt sich also auch hier wieder bestätigt, da Wasser und Methylalkohol völlig von den nächst höhern Gliedern Äthyl- und Propylalkohol abweichen.

Die geradlinige Abhängigkeit von der Temperatur ist hier völlig verschwunden, vielmehr scheint der Verlauf im weitern ein ausgeprägtes Maximum zeigen zu wollen. Über eigenartige Erscheinungen, welche dieser Verlauf der spezifischen Wärme bei den Mischungswärmen bedingt, wird weiter unten zu berichten sein.

Tabelle 3 zeigt unsere Resultate beim Methylalkohol, die sich in der Gleichung zusammenfassen lassen:

$$c_t = 0{\cdot}5634 + 0{\cdot}002715\,t - 0{\cdot}0000376\,t^2.$$

Tabelle 3 zeigt auch, dass drei unter sich nicht recht verträgliche Bestimmungen **Regnaults** sich ganz annehmbar um die von unserer Gleichung verlangten Werte gruppieren.

Tabelle 3.

Spezifische Wärme des Methylalkohols als Funktion der Temperatur.

Mittlere Temperatur beim Versuche	Spezifische Wärme aus der Messung	Spezifische Wärme aus der Gleichung berechnet	Differenz beider, Δ
3·64	0·5727	0·5728	— 0·0001
4·05	0·5742	0·5738	+ 0·0004
3·20	0·5714	0·5717	— 0·0003
23·39	0·6050	0·6064	— 0·0014
23·46	0·6081	0·6065	+ 0·0016
41·51	0·6112	0·6114	— 0·0002
40·52	0·6115	0·6117	— 0·0002
39·93	0·6120	0·6119	+ 0·0001
	Regnault:		
7·5	0·5901	0·5816	+ 0·0095
12·5	0·5868	0·5915	— 0·0047
17·5	0·6009	0·5994	+ 0·0015

Der mittlere Fehler fällt bei den Methylversuchen im ganzen noch erheblich kleiner aus als bei den beiden andern Alkoholen. Ich messe dem Umstande aber keine Bedeutung bei und möchte vielmehr der Überzeugung Ausdruck geben, dass hier eher etwas grösser einseitige Fehler anzunehmen sind, die in der ausgeglichenen Formel, zumal diese notgedrungen dreikonstantig gewählt werden musste, nicht zum Vorschein kommen können. Der Grund zu meiner Annahme wird weiter unten bei der zusammenfassenden Diskussion mit den Resultaten der Mischversuche zutage treten. Im ganzen aber glaube ich, weder unvorsichtig, noch unbescheiden zu sein, wenn ich annehme, dass die durch die drei zusammenfassenden Formeln für die spezifischen Wärmen der drei untersuchten Alkohole gegebenen Werte in keinem Falle mit mehr als $^1/_2{}^0/_0$ Fehler behaftet sein können; höchstens möchte ich den Werten für Methylalkohol bei höhern Temperaturen etwas grössere Fehlermöglichkeit offenhalten, da wegen der Flüchtigkeit dieser Substanz zumal ziemlich in der Nähe des Siedepunktes die Schwierigkeiten dort erheblich grösser sich gestalten. Ich kann im übrigen nur nochmals betonen dass ich meine eigenen Werte eher immer noch für etwas zu hoch als für zu niedrig ansehe, wofür ebenfalls bei der spätern Erörterung der Mischungswärmen der Grund sich ergeben wird.

B. Spezifische Wärmebestimmungen an Wasser-Alkoholgemischen.

Eine Wiedergabe sämtlicher Versuche an dieser Stelle würde zu weit führen, da es sich um ein paar Hundert handelt, und die direkten Versuche keine bequeme Entnahme von Werten gestatten. Der Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Zusammensetzung stellt sich nämlich durch Kurven dar, die einer handlichen analytischen Zusammenfassung in eine Gleichung durchaus unzugänglich sind.

Es sind daher die graphisch ausgeglichenen Versuchsreihen zur Aufstellung von Tabellen verwertet worden, welche die spezifische Wärme des Gemisches in Zeitintervallen von fünf zu fünf Gewichtsprozenten zu entnehmen gestatten. Es sei daher hier nur als Beispiel einer Versuchsreihe gekürzt wiedergegeben und bezüglich des umfangreichen Beobachtungsmateriales auf die „Kalorimetrischen Studien I" verwiesen, in denen dasselbe in extenso niedergelegt ist.

Ich greife eine auf Propylalkohol — Wasser bezügliche Reihe heraus.

Tabelle 4.

Propylalkohol—Wasser. Versuche zwischen 0 und 5°.

Gewichtsprozente		Beobachtete Temperatursteigerung (wegen Wärmeaustausch korrigiert)	Mittlere Temperatur beim Versuch	Gefundene spezifische Wärme
Propylalkohol	Wasser			
7·08	92·92	3·97	2·89	1·0404
„	„	5·10	2·65	1·0373
14·22	85·78	4·91	2·55	1·0637
„	„	4·92	2·61	1·0606
17·90	82·10	4·80	2·47	1·0809
„	„	4·84	2·52	1·0796
22·78	77·22	4·05	2·15	1·0906
„	„	3·90	1·99	1·0850
„	„	3·92	2·03	1·0938
29·99	70·01	4·12	2·26	1·0289
„	„	4·11	2·26	1·0404
38·44	61·56	4·23	2·27	0·9701
„	„	4·50	2·30	0·9619
48·86	51·14	6·20	3·24	0·8792
„	„	4·77	2·39	0·8879
58·20	41·80	4·54	2·50	0·8242
„	„	4·39	2·39	0·8222
69·59	30·41	4·83	2·68	0·7496
„	„	4·90	2·56	0·7468
74·80	25·20	5·04	2·66	0·7138
„	„	5·23	2·78	0·7171
84·26	15·74	5·69	2·95	0·6501
„	„	5·72	2·99	0·6503

Mitteltemperatur der ganzen Reihe: 2·53°.
Dazugehöriger Wert der spezifischen Wärme des reinen Propylalkohols: 0·5322.
Mittlerer Temperaturanstieg während der Versuche: 4·73°.
Mittleres Gültigkeitsbereich der Reihe: 0·19 bis 4·89°.

Es folgen nunmehr unten die Zusammenstellungen der Resultate an Wasser-Alkoholgemischen, und zwar in der erwähnten interpolierten Form. Es sind darin stets zusammengestellt die wahren spezifischen Wärmen der Gemische von fünf zu fünf Gewichtsprozenten für drei verschiedene schmale Temperaturbereiche, ferner diejenigen Werte, welche sich aus den spezifischen Wärmen der reinen Komponenten nach der Mischungsregel berechnen würden, schliesslich die Differenzen beider. Da diese letztern zumeist sehr viel kleiner sind als die der Messung

Tabelle 5.
Äthylalkohol-Wassergemische.

Gewichtsprozente		Spezifische Wärme des Gemisches aus den Versuchswerten interpoliert von 5 zu 5%			Spez. Wärme d. Gem., falls dieselbe nach der Mischungsregel berechenbar wäre. (Geradliniger Verlauf zwischen den Werten für die Komponenten)			Abweichung der spezifischen Wärme vom geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten		
Äthyl-alkohol	Wasser	0·5 bis 5·0°	20·1 bis 26·0°	39·0 bis 42·5°	0·5 bis 5·0°	20·1 bis 26·0°	39·0 bis 42·5°	0·5 bis 5·0°	20·1 bis 26·0°	39·0 bis 42·5°
0	100	1·005	0·999	0·999 [1]	1·005	0·999	0·999	0·000	0·000	0·000
5	95	1·026	1·007	1·012	0·982	0·978	0·980	0·044	0·029	0·032
10	90	1·042	1·017	1·022	0·958	0·957	0·960	0·084	0·060	0·062
15	85	1·045	1·025	1·027	0·936	0·936	0·941	0·109	0·089	0·086
20	80	1·037	1·028	1·028	0·913	0·915	0·921	0·124	0·113	0·107
25	75	1·019	1·023	1·024	0·890	0·894	0·902	0·129	0·129	0·122
30	70	0·998	1·009	1·014	0·867	0·873	0·882	0·131	0·136	0·132
35	65	0·971	0·992	0·999	0·844	0·852	0·863	0·127	0·140	0·136
40	60	0·934	0·971	0·979	0·821	0·831	0·843	0·113	0·140	0·136
45	55	0·896	0·945	0·952	0·798	0·810	0·824	0·098	0·135	0·128
50	50	0·863	0·917	0·917	0·774	0·789	0·804	0·089	0·128	0·113
55	45	0·832	0·886	0·886	0·751	0·768	0·785	0·081	0·118	0·101
60	40	0·802	0·855	0·859	0·728	0·747	0·765	0·074	0·108	0·094
65	35	0·772	0·822	0·836	0·705	0·726	0·746	0·067	0·096	0·090
70	30	0·741	0·788	0·814	0·682	0·705	0·726	0·057	0·083	0·088
75	25	0·710	0·756	0·789	0·659	0·684	0·707	0·051	0·072	0·082
80	20	0·679	0·723	0·760	0·636	0·663	0·687	0·043	0·060	0·073
85	15	0·648	0·693	0·729	0·613	0·642	0·668	0·035	0·051	0·061
90	10	0·615	0·660	0·696	0·590	0·621	0·648	0·025	0·039	0·048
95	5	0·582	0·623	0·660	0·567	0·600	0·629	0·015	0·023	0·031
100	0	0·544	0·579	0·609	0·544	0·579	0·609	0·000	0·000	0·000

[1] Mittel aus den Werten von Lüdin und Barnes. Vgl. Kohlrausch, Prakt. Physik, 10. Aufl., S. 195.

Tabelle 6.
Propylalkohol-Wassergemische.

Gewichtsprozente		Spezifische Wärme des Gemisches aus den Versuchswerten interpoliert von 5 zu 5%			Spez. Wärme d. Gem., falls dieselbe nach der Mischungsregel berechenbar wäre. (Geradliniger Verlauf zwischen den Werten f. d. reinen Komponenten)			Abweichung der spezifischen Wärme vom geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten		
Propyl-alkohol	Wasser	0·2 bis 4·9°	21·1 bis 26·6°	38·6 bis 42·3°	0·2 bis 4·9°	21·1 bis 26·6°	38·6 bis 42·3°	0·2 bis 4·9°	21·1 bis 26·6°	38·6 bis 42·3°
0	100	1·006	0·999	0·999	1·006	0·999	0·999	0·000	0·000	0·000
5	95	1·031	1·021	1·012	0·982	0·977	0·979	0·049	0·044	0·033
10	90	1·052	1·040	1·022	0·959	0·956	0·959	0·093	0·084	0·063
15	85	1·069	1·053	1·028	0·935	0·934	0·939	0·134	0·119	0·089
20	80	1·086	1·056	1·029	0·911	0·913	0·918	0·175	0·143	0·111
25	75	1·082	1·048	1·011	0·888	0·891	0·898	0·194	0·157	0·113
30	70	1·036	1·026	0·989	0·864	0·870	0·878	0·172	0·156	0·111
35	65	0·993	0·994	0·966	0·840	0·848	0·858	0·153	0·146	0·108
40	60	0·953	0·962	0·943	0·816	0·827	0·838	0·137	0·135	0·105
45	55	0·913	0·928	0·920	0·793	0·805	0·818	0·120	0·123	0·102
50	50	0·876	0·899	0·898	0·769	0·784	0·798	0·107	0·115	0·100
55	45	0·844	0·870	0·874	0·745	0·762	0·777	0·099	0·108	0·097
60	40	0·812	0·840	0·850	0·722	0·740	0·757	0·090	0·100	0·093
65	35	0·779	0·809	0·822	0·698	0·719	0·737	0·081	0·090	0·085
70	30	0·746	0·776	0·796	0·674	0·697	0·717	0·072	0·079	0·079
75	25	0·713	0·743	0·769	0·651	0·676	0·697	0·062	0·067	0·072
80	20	0·680	0·708	0·743	0·627	0·654	0·677	0·053	0·054	0·066
85	15	0·645	0·676	0·716	0·603	0·633	0·656	0·042	0·043	0·060
90	10	0·610	0·643	0·685	0·579	0·611	0·636	0·031	0·032	0·049
95	5	0·572	0·608	0·649	0·556	0·590	0·616	0·016	0·018	0·033
100	0	0·532	0·568	0·596	0·532	0·568	0·596	0·000	0·000	0·000

Tabelle 7.
Methylalkohol-Wassergemische.

Gewichtsprnzente		Spezifische Wärme des Gemisches aus den Versuchswerten interpoliert von 5 zu 5%			Spez. Wärme d. Gem., falls dieselbe nach der Mischungsregel berechenbar wäre. (Geradliniger Verlauf zwischen den Werten für die Komponenten)			Abweichung der spezifischen Wärme vom geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten		
Methylalkohol	Wasser	0·1 bis 5·1°	21·4 bis 27·3°	38·3 bis 42·0°	0·1 bis 5·1°	21·4 bis 27·3°	38·3 bis 42·0°	0·1 bis 5·1°	21·4 bis 27·3°	38·3 bis 42·0°
0	100	1·006	0·999	0·999	1·006	0·999	0·999	0·000	0·000	0·000
5	95	1·023	0·998	0·997	0·984	0·979	0·980	0·039	0·019	0·017
10	90	1·019	0·996	0·993	0·962	0·960	0·960	0·057	0·036	0·033
15	85	0·999	0·992	0·987	0·941	0·940	0·941	0·058	0·052	0·046
20	80	0·973	0·988	0·980	0·919	0·921	0·922	0·054	0·067	0·058
25	75	0·947	0·981	0·971	0·897	0·901	0·902	0·050	0·080	0·069
30	70	0·921	0·972	0·958	0·875	0·881	0·883	0·046	0·091	0·075
35	65	0·894	0·958	0·940	0·853	0·862	0·864	0·041	0·096	0·076
40	60	0·869	0·928	0·919	0·832	0·842	0·844	0·037	0·086	0·075
45	55	0·844	0·892	0·898	0·810	0·823	0·825	0·034	0·069	0·073
50	50	0·818	0·861	0·874	0·788	0·803	0·806	0·030	0·058	0·068
55	45	0·793	0·834	0·848	0·766	0·783	0·786	0·027	0·051	0·062
60	40	0·768	0·807	0·824	0·744	0·764	0·767	0·024	0·043	0·057
65	35	0·744	0·779	0·800	0·723	0·744	0·747	0·021	0·035	0·053
70	30	0·720	0·750	0·777	0·701	0·725	0·728	0·019	0·025	0·049
75	25	0·696	0·725	0·751	0·679	0·705	0·709	0·017	0·020	0·042
80	20	0·673	0·699	0·723	0·657	0·685	0·689	0·016	0·014	0·034
85	15	0·649	0·676	0·698	0·635	0·666	0·670	0·015	0·010	0·028
90	10	0·625	0·653	0·672	0·614	0·646	0·651	0·011	0·007	0·021
95	5	0·600	0·631	0·644	0·592	0·627	0·631	0·008	0·004	0·013
100	0	0·570	0·607	0·612	0·570	0·607	0·612	0·000	0·000	0·000

zugänglichen spezifischen Wärmen, so werden dieselben prozentisch natürlich ganz erheblich weniger genau[1]).

Fig. 1 gibt die Abweichungen der spezifischen Wärmen vom geradlinigen Verlauf. Wegen der in diesen kleinen Differenzen sich stark

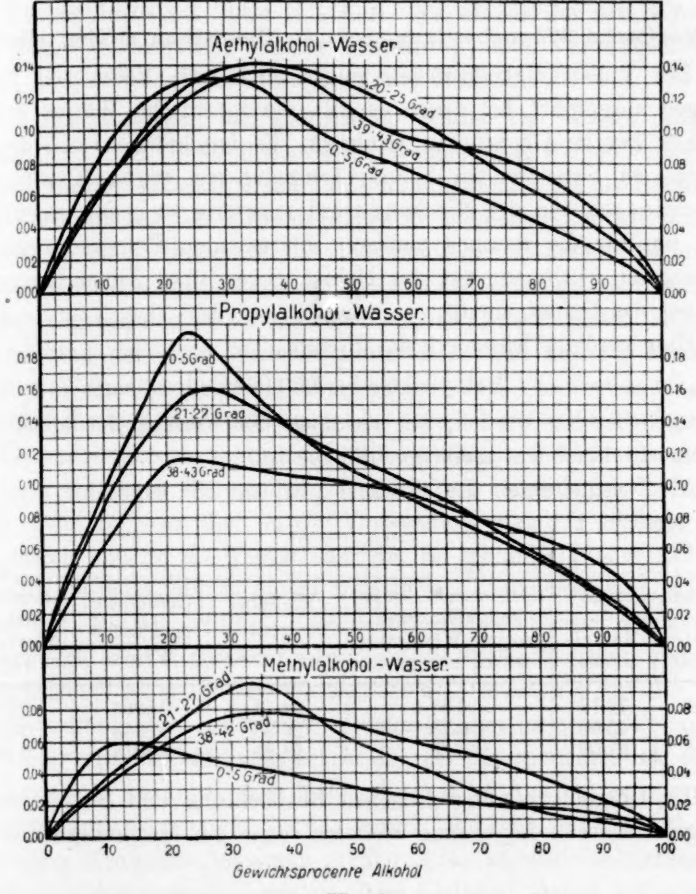


Fig. 1.

[1]) Ausserdem leuchtet ohne weiteres ein, dass mit steigender Temperatur im allgemeinen die Genauigkeit der Resultate erheblich abnehmen wird, da trotz der experimentellen Vorsichtsmassregeln die Fehlerquellen sich nicht immer genügend ausschliessen lassen. Wir halten die Methodik der kalorimetrischen Messungen namentlich bei höhern Temperaturen noch der Verbesserung für bedürftig und halten unsere eigenen zu diesem Zwecke ausgearbeiteten Versuchsanordnungen sowohl für die spezifische Wärme, wie für die Mischungswärme nur für erste Schritte und Fingerzeige auf den richtigen Weg. Es würde dem Verfasser eine grosse

häufenden Wirkung der Beobachtungsfehler sind Einzelheiten der unregelmässigen Kurvenform hier kaum von realer Bedeutung. Inwieweit die Formeinzelheiten sich bewähren, dafür legt weiter unten der Vergleich mit den Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen Beweis ab[1]).

1. Spezifische Wärmebestimmungen an Gemischen zweier Alkohole.

Der Vollständigkeit wegen wurde auch eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei denen es galt, die spezifische Wärme von Gemischen zweier Alkohole zu ermitteln. Es beschränken sich die Messungen, da Versuche bei höhern Temperaturen wegen Kleinheit der Abweichungen von der Mischungsregel schwierig so genau auszuführen sind, um für die thermodynamisch interessanten Fragestellungen Bedeutung zu gewinnen, auf das Gebiet etwas über Zimmertemperatur und auf das Gebiet um 0°.

Hier verdient besonders das System:

Methylalkohol—Äthylalkohol

hervorgehoben zu werden, bei welchem der Verlauf der spezifischen Wärme ein besonders nahe geradliniger ist.

Als Beispiel seien drei Versuche bei ca. 25° angeführt.

Tabelle 8.

Gewichtsprozente		Beobachtete Temperatursteigerung (wegen Wärmeaustausch korrigiert)	Mittlere Temperatur beim Versuch	Gefundene spezifische Wärme	Berechnet nach der Mischungsregel
Äthylalkohol	Methylalkohol				
29·83	70·17	6·84	24·73	0·5996	0·600
55·00	45·00	6·76	24·28	0·5948	0·594
76·98	23·02	6·78	24·89	0·5918	0·588

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung ist sehr gut. Daraus folgt ohne weiteres, dass die Mischungswärme der

---

Freude sein, wenn es hier andern gelingen sollte, namentlich auf dem Gebiete der Mischungskalorimetrie, in dieser Richtung erheblich weiter zu kommen. Für Präzisionsmessungen auf dem Gebiete der spezifischen Wärmebestimmungen ist vom Verfasser inzwischen eine Anordnung ausgearbeitet worden, welche alle Fehlerquellen des Wärmeaustausches mit der Umgebung völlig ausschaltet, indem die das Kalorimeter umgebende Hülle in genau gleichem Tempo mit geheizt wird. Eine Beschreibung der Anordnung erfolgt demnächst an anderer Stelle.

[1]) Der Leser beachte z. B. hierbei die namentlich bei Propylalkohol-Wassergemischen mit steigender Temperatur sich auch dort bemerkbar machende Abflachung des bei 0° scharf ausgeprägten Maximums mit steigender Temperatur.

beiden Alkohole bei 25° von der Temperatur unabhängig ist, was die Erfahrung in der Tat bestätigt.

Wegen des ausführlichen Beobachtungsmaterials muss auch hier auf die Originalmitteilung verwiesen werden.

II. Wärmetönungen beim Mischen von Alkoholen mit Wasser und beim Vermischen zweier Alkohole, nach Versuchen von Emil und Margrete Bose.

Die Bestimmungen der spezifischen Wärme von Wasser-Alkoholgemischen und von Gemischen zweier Alkohole, über welche vorstehend berichtet wurde, waren in erster Linie unternommen, um als Hilfsmittel für die Bestimmung der Mischungswärmen zu dienen und des weitern eine umfassende Prüfung der thermodynamischen Beziehung zu ermöglichen, wonach die Abweichung der spezifischen Wärme eines Gemisches von der sogenannten Mischungsregel entgegengesetzt gleich sein soll der Änderung der beim Mischen auftretenden und auf 1 g Mischung bezogenen Wärmetönung pro 1° Temperaturanstieg. Die Verwendung der Werte für die spezifischen Wärmen des Gemisches für die Bestimmung der Mischungswärmen kann zwar auf verschiedene Weise umgangen werden, z. B. durch Verwendung des isotherm arbeitenden Eiskalorimeters (dann ist man aber an die Verwendung ziemlich geringer Substanzmengen und an die Temperatur von 0° gebunden), oder dadurch, dass man die Mischung in einem Gefässe sich vollziehen lässt, welches in ein mit Wasser gefülltes Kalorimeter eintaucht. Ist alsdann die Wassermenge im Kalorimeter gross gegen die beim Mischen verwendete Substanzmenge, so spielt der Wasserwert des Gemisches nur die Rolle einer Korrektion, und es genügt alsdann in den meisten Fällen, statt der Wärmekapazität des Gemisches die der Komponenten zu setzen. Dies Verfahren hat aber den Nachteil, dass es nur bei sehr grossen Wärmetönungen verwendet werden kann, falls man nicht zur thermoelektrischen Temperaturmessung greifen will, andernfalls werden die auftretenden Temperaturänderungen ihrer Kleinheit wegen nur ungenau messbar. Ich habe es deshalb für richtig gehalten, in meinem Falle, wo die Wärmetönungen nicht sehr gross waren, und wo anderseits die spezifischen Wärmen der Gemische ganz erheblich von der Mischungsregel abwichen, einen andern Weg einzuschlagen, zumal die Beschaffung reiner Substanzen in grössern Quantitäten in den untersuchten Fällen keine unerschwinglichen Kosten verursachte. Es lag mir gerade ausserdem daran, bei verschiedenen Temperaturen nach der gleichen Methode arbeiten zu können. Nun lässt sich zwar das Prinzip des Bunsen-

schen Eiskalorimeters auch auf andere Temperaturen verallgemeinern, indem z. B. Naphtalin eine sehr geeignete Substanz ist, die in genügender Reinheit leicht erhältlich ist und ein ganz analoges Instrument für eine Temperatur von ca. 80° zu schaffen gestattet, zumal eine ganz erhebliche Volumenänderung beim Schmelzen stattfindet, und die Schmelzwärme überdies klein ist[1]). Erheblich einfacher und allgemeiner verwendbar dagegen ist das Verfahren, welches ich hier eingeschlagen habe. Dasselbe besteht einfach darin, kalorimetrisch die Temperaturänderung beim Mischen zu ermitteln und dann ausserdem die spezifische Wärme eines Gemisches der gleichen Zusammensetzung zu bestimmen. Näheres ergibt die ausführliche Beschreibung im Original.

Das erhaltene Beobachtungsmaterial.

Die Resultate der nach der von mir ausgearbeiteten Methode durchgeführten Versuche sind im Auszuge in den folgenden Tabellen niedergelegt. Es wurden insbesondere untersucht die Wärmetönungen bei der Mischung von Wasser mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol, und zwar bei je drei verschiedenen Temperaturen, und ferner die Wärmetönungen bei der Mischung je zweier der drei Alkohole unter sich, diese aber nur bei zwei verschiedenen Temperaturen, da hier keine erhebliche Temperaturabhängigkeit vorliegt. Als Beispiel der zahlreichen ausgeführten Versuchsreihen diene:

Tabelle 9.

Propylalkohol — Wasser. Mischversuche bei 0°.

Propylalkohol g	Wasser g	Gewichtsprozente Alkohol	Gewichtsprozente Wasser	Beobachtete Temperaturänderung (wegen Wärmeaustausch korrigiert)	Spezifische Wärme des Gemisches	Anzahl g-Kalorien durch Mischung entstanden	Temperatur vor dem Mischen	Wärmetönung pro 1 g Mischung	Wärmetönung pro 1 g Mischung auf 0.00° reduziert
19·55	239·04	7·56	92·44	3·98	1·039	1147	+ 0·01	4·436	4·436
39·14	220·94	15·05	84·95	6·66	1·069	1981	0·00	7·617	7·617
57·28	220·85	20·59	79·41	7·38	1·085	2367	0·00	8·510	8·510
79·19	220·28	26·44	73·56	7·14	1·068	2423	+ 0·02	8·091	8·094
108·54	210·78	33·99	66·01	6·40	1·002	2173	+ 0·02	6·805	6·808
118·42	145·62	44·85	55·15	5·19	0·913	1353	+ 0·05	5·124	5·131
125·56	110·17	53·26	46·74	4·10	0·854	905·3	+ 0·06	3·840	3·846
167·05	85·03	66·27	33·73	2·39	0·770	510·5	+ 0·05	2·025	2·029
179·15	66·36	72·97	27·03	1·54	0·726	304·4	+ 0·01	1·240	1·241
193·97	45·22	81·09	18·91	0·57	0·673	102·9	+ 0·01	0·430	0·431
179·20	24·46	87·99	12·01	0·08	0·622	11·7	+ 0·02	0·057	0·058

[1]) Für die Untersuchung kostbarer Substanzen in bezug auf spezifische Wärmen, Mischungswärmen usw. bei höherer Temperatur dürfte die Durcharbeitung des Naphtalinkalorimeters eine lohnende Aufgabe sein.

Im weitern gebe ich statt des ausführlichen loc. cit. einzusehenden Beobachtungsmaterials die durch graphische Interpolation aus den Beobachtungen ermittelten Werte der verschiedenen Wärmetönungen, und zwar in Intervallen von 5 zu 5 Molekularprozenten p.

Zunächst werden für die Gemische der drei Alkohole mit Wasser zusammengestellt die Werte derjenigen Wärmetönungen, welche beim Mischen von $x = \frac{p}{100}$ Mol des Alkohols (Substanz a) mit $1 - x = \frac{100 - p}{100}$ Mol Wasser (Substanz b) erhalten werden. Es sind dies also die Werte, welche sich aus den Dampfspannungen nach der Nernstschen Gleichung in der Form:

$$Q(x, 1-x, T) = -RT^2 \frac{d}{dT} \left\{ x \ln \frac{p_a}{p_a'} + (1-x) \ln \frac{p_w}{p_w'} \right\}$$

ergeben müssten (Tabelle 10—12, Fig. 2—4). Jede Versuchsreihe des Beobachtungsmaterials liefert die Daten zu einer Isotherme der Mischungswärme, deren für jedes Alkohol—Wassersystem drei verschiedene ermittelt wurden. Beim Äthylalkohol und Propylalkohol wurden zur Ergänzung noch Teile einer vierten Isotherme bei erheblich höherer Temperatur aufgenommen, doch tragen letztere Versuche stets mehr

Tabelle 10.

Methylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von x g-Molekülen Methylalkohol mit $1 - x$ g-Molekülen Wassser.

$p = 100x$ Mol-% Methylalkohol	0·00°	19·69°	42·37°	$100 - p = 100(1-x)$ Mol.-% Wasser
0	0·00	0·00	0·00	100
5	100·0	81·6	60·0	95
10	168·0	143·5	104·1	90
15	205·8	182·3	133·8	85
20	229·1	209·3	152·5	80
25	237·3	218·7	160·6	75
30	237·3	219·8	162·9	70
35	233·1	216·8	160·2	65
40	227·5	212·1	155·7	60
45	219·6	204·3	149·6	55
50	209·3	194·5	141·7	50
55	198·1	184·5	133·5	45
60	185·3	171·8	124·0	40
65	170·6	158·4	113·4	35
70	154·7	143·9	100·2	30
75	136·9	128·1	85·3	25
80	116·3	109·0	68·7	20
85	93·4	86·5	50·0	15
90	66·8	60·0	32·2	10
95	36·0	31·0	14·4	5
100	0·00	0·00	0·00	0

Methylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von $x = \frac{p}{100}$ Mol Methylalkohol mit $(1 - x) = \frac{100 - p}{100}$ Mol Wasser.

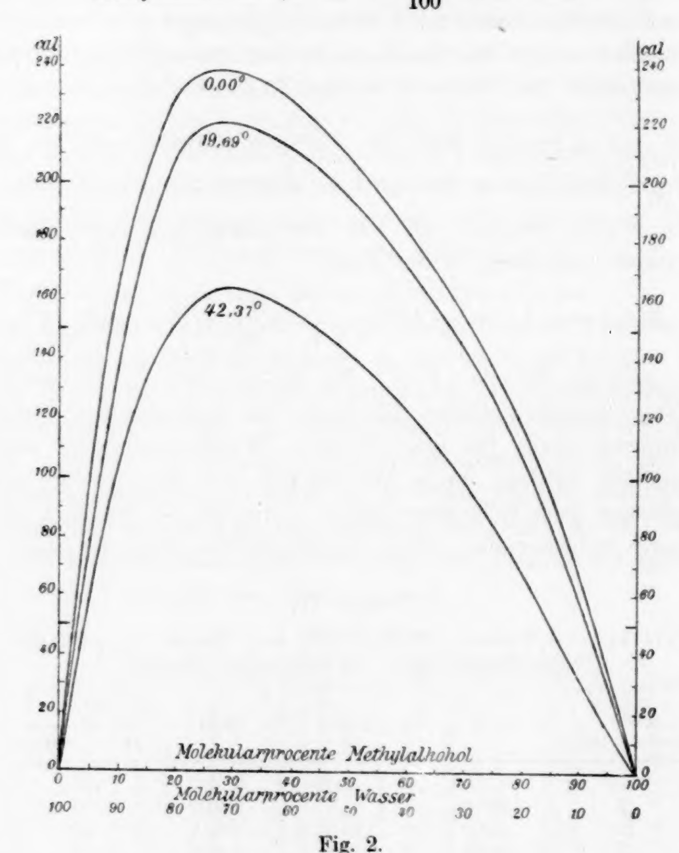


Fig. 2.

orientierenden Charakter und dienen in erster Linie nur dazu, die aus den drei vollständigen Isothermen sich ergebenden Schlüsse bezüglich des Vorzeichenwechsels der Wärmetönungen weiter zu stützen.

Rechnet man die Wärmetönungen auf 1 Molekül Alkohol um, das mit steigenden Wassermengen gemischt wird, bzw. auf 1 Mol Wasser, das mit wachsenden Mengen der verschiedenen Alkohole versetzt wird, so ergeben sich für den ersten Fall die Tabellen 13—15 (Fig. 5—7), für den zweiten dagegen (Tabelle 16—18, Fig. 8—10). Ist $n_w = \frac{100}{100 - p}$ die Anzahl Mole Wasser, mit denen 1 Mol Alkohol gemischt wird,

Tabelle 11.

Äthylalkohol — Wasser. Wärmetönung beim Mischen von x Molen Äthylalkohol mit $1-x$ Molen Wasser.

$p = 100x$ Mol.-% Äthylalkohol	0·00°	17·33°	42·05°	74·0°	$100(1-x)$ Mol.-% Wasser
0	0·00	0·00	0·00	0·00	100
5	148·6	116·7	74·0	+ 24·3	95
10	237·5	186·8	109·8	—	90
15	265·9	208·3	117·6	—	85
20	258·0	204·2	112·7	—	80
25	238·0	192·0	101·4	—	75
30	219·5	178·2	86·5	—	70
35	200·4	161·1	73·0	—	65
40	181·0	144·1	60·8	—	60
45	163·0	128·6	50·2	—	55
50	147·1	113·7	40·4	—	50
55	132·1	101·3	31·8	—	45
60	119·2	89·9	23·7	—	40
65	109·1	79·7	17·4	—	35
70	98·3	70·4	12·4	— 59·1	30
75	87·1	61·0	8·2	— 55·5	25
80	75·2	51·0	5·3	— 49·0	20
85	61·1	40·2	2·9	— 40·6	15
90	45·4	28·1	1·3	— 29·4	10
95	26·8	14·7	0·4	— 16·1	5
100	0·00	0·00	0·00	0·00	0

$n_a = \frac{100}{p}$ die Anzahl Mole Alkohol, mit denen 1 Mol Wasser gemischt wird, so wird, auf 1 Mol Alkohol bezogen:

$$Q(1,\, n_w,\, T) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left\{\ln \frac{p_a}{p_a'} + n_w \ln \frac{p_w}{p_w'}\right\};$$

auf 1 Mol Wasser bezogen:

$$Q(n_a,\, 1,\, T) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left\{n_a \ln \frac{p_a}{p_a'} + \ln \frac{p_w}{p_w'}\right\}.$$

In den zu den beiden letzten Formeln gehörigen Tabellen 13—18 und Fig. 5—10 ist auch (in Klammern) der Grenzwert von Q für unendliche Verdünnung angegeben, resp. gezeichnet. Auf erhebliche Genauigkeit kann dieser Grenzwert natürlich nicht Anspruch machen, doch ist gerade seine Kenntnis für die event. Durchführung einer Zerlegung der beobachteten Wärmetönungen in die den verschiedenen stattfindenden Vorgängen entsprechenden Anteile besonders wichtig. Die thermodynamische Formel sagt zwar über diesen Grenzwert nichts bestimmtes aus, lässt aber ohne weiteres einen interessanten Schluss zu. Es ist nämlich bei gegen ∞ wachsendem n_w, resp. n_a der andere Summand in der Klammer demnach immer mehr zu vernachlässigen.

Äthylalkohol — Wasser. Wärmetönung beim Mischen von $x = \frac{p}{100}$ Mol Äthylalkohol mit $1 - x = \frac{100 - p}{100}$ Mol Wasser.

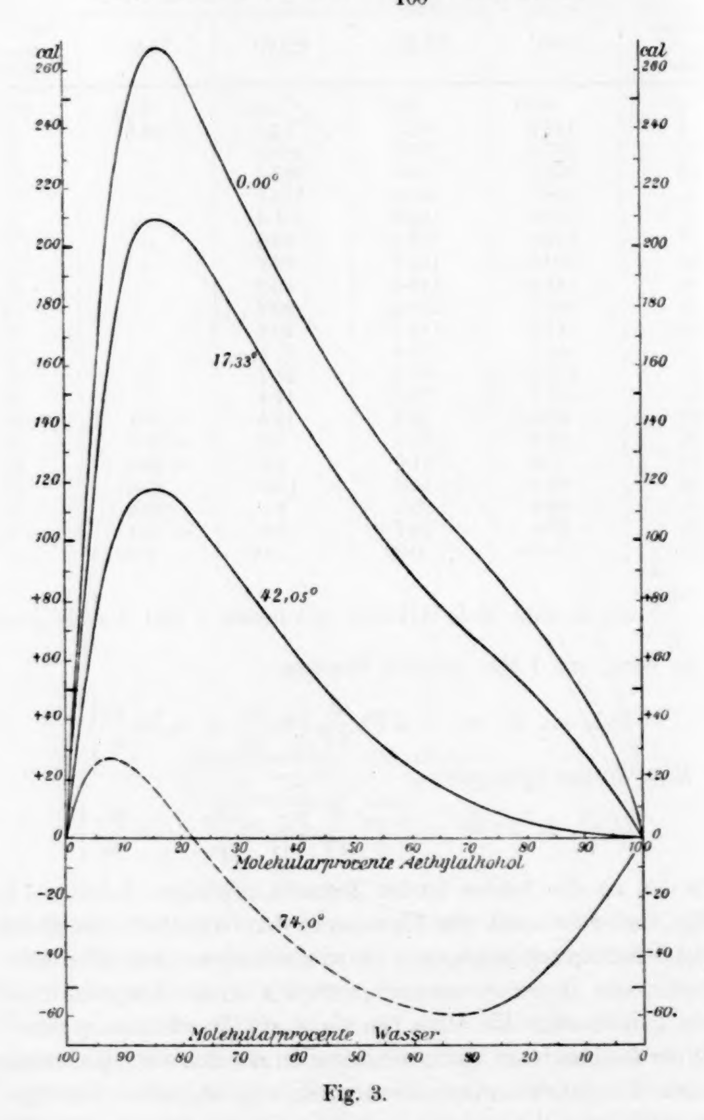


Fig. 3.

Der gegen ∞ konvergierende Faktor tritt vor den Differentialquotienten, und es folgt wegen der Existenz eines endlichen Grenzwertes, dass für das Lösungsmittel bei sehr verdünnten Lösungen

Tabelle 12.

Propylalkohol — Wasser. Verdünnung von x Molen Propylalkohol mit $1-x$ Molen Wasser.

$p = 100x$ Mol.-% Alkohol	0·00°	21·03°	43·44°	79·7°	$100 - p = 100(1-x)$ Mol.-% Wasser
0	0·00	0·00	0·00	0·00	100
5	151·0	95·4	+ 36·6	(— 54·3)	95
10	180·1	97·4	+ 23·3	—	90
15	156·4	81·7	+ 6·1	—	85
20	133·0	64·2	— 13·0	—	80
25	110·7	47·4	— 30·3	—	75
30	91·6	+ 31·2	— 46·3	—	70
35	74·6	+ 17·0	— 60·6	—	65
40	59·2	+ 2·8	— 73·5	—	60
45	44·7	— 10·0	— 85·4	—	55
50	32·0	— 20·3	— 96·1	—	50
55	+ 21·0	— 27·6	— 103·3	—	45
60	+ 12·5	— 34·2	— 106·0	—	40
65	+ 6·4	— 37·6	— 103·9	—	35
70	+ 1·9	— 37·5	— 98·3	—	30
75	— 2·0	— 34·7	— 88·7	—	25
80	— 3·1	— 31·0	— 77·0	—	20
85	— 3·8	— 24·7	— 61·8	—	15
90	— 3·4	— 18·4	— 44·1	—	10
95	— 2·3	— 10·4	— 23·8	—	5
100	0·00	0·00	0·00	—	0

$$\frac{d \ln \frac{p}{p'}}{dT} = 0$$

sein muss, d. h. es gilt für solche das Gesetz von v. Babo von der Konstanz der relativen Dampfdruckerniedrigung.

Während der Bearbeitung der ausführlichen Mitteilungen des vollständigen Beobachtungsmaterials für die vorliegende Abhandlung erhielt ich ein liebenswürdiges Schreiben von dem leider inzwischen verstorbenen[1]) Prof. Bakhuis Roozeboom, der mich darauf aufmerksam machte, dass er gelegentlich einer Abhandlung: „Über eine neue Methode zur Darstellung von Lösungswärmen“[2]), die drei verschiedenen Kurventypen für den Verlauf der Mischungswärmen gegeben habe. Die dort gezeichneten Figuren entsprechen erstens gänzlich positiven Mischungswärmen, zweitens gänzlich negativen, und drittens teils positiven, teils negativen. Es wurden für jeden der beiden ersten Fälle mehrere

[1]) Zusatz bei der Korrektur.
[2]) Arch. Néerlandaises (2) **6**, 430 (1901).

Propylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von $x = \frac{p}{100}$ Mol Propylalkohol mit $1 - x = \frac{100 - p}{100}$ Mol Wasser.

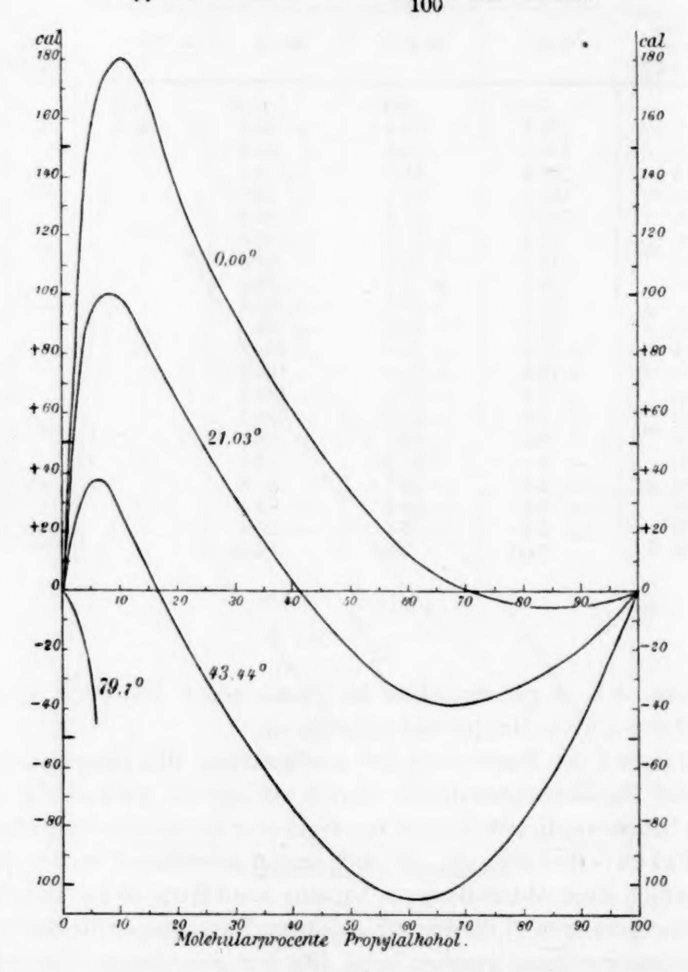


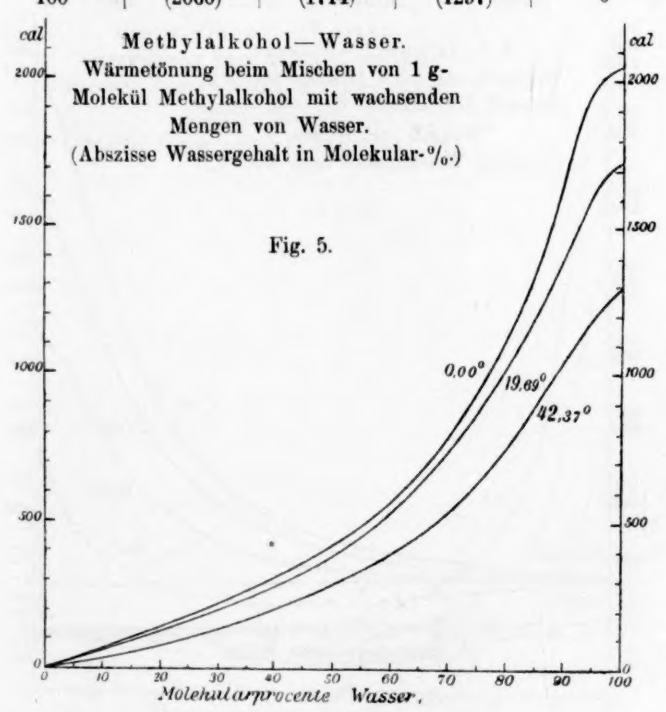
Fig. 4.

Beispiele, für den dritten eins namhaft gemacht. Aus meinen Versuchen an den Systemen Äthylalkohol—Wasser und Propylalkohol—Wasser geht nun hervor, dass die drei Typen auch unter Umständen bei einem und demselben Substanzpaare lediglich durch Wahl geeigneter Temperaturen erhalten werden und also kontinuierlich ineinander übergehen können.

Tabelle 13.

Methylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Methylalkohol mit wachsenden Mengen Wasser.

100 − p Mol.-% Wasser	ϑ = 0·00°	ϑ = 19·69°	ϑ = 42·37°	p Mol.-% Methylalkohol
0	0·00	0·00	0·00	100
5	38	32	17	95
10	74	65	36	90
15	110	100	60	85
20	145	136	85	80
25	182	171	113	75
30	221	206	142	70
35	264	243	173	65
40	310	286	207	60
45	361	334	242	55
50	422	390	285	50
55	487	453	333	45
60	569	530	390	40
65	665	619	456	35
70	790	730	541	30
75	948	876	643	25
80	1138	1041	761	20
85	1374	1222	890	15
90	1650	1431	1040	10
95	1990	1634	1194	5
100	(2060)	(1714)	(1297)	0



Methylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Methylalkohol mit wachsenden Mengen von Wasser. (Abszisse Wassergehalt in Molekular-%.)

Fig. 5.

Tabelle 14.

Äthylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Äthylalkohol mit wachsenden Mengen von Wasser.

100 − p Mol.-% Wasser	$\vartheta = 0 \cdot 00^\circ$	$\vartheta = 17 \cdot 33^\circ$	$\vartheta = 42 \cdot 05^\circ$	$\vartheta = 73 \cdot 6^\circ$	p Mol.-% Äthylalkohol
0	0	0	0	0	100
5	21	10	0·7	18	95
10	43	22	1·5	33	90
15	69	40	3·0	46	85
20	98	60	5·5	60	80
25	119	80	10	74	75
30	141	101	18	85	70
35	165	124	26	—	65
40	197	152	40	—	60
45	240	181	58	—	55
50	299	226	82	—	50
55	364	287	111	—	45
60	454	360	155	—	40
65	570	460	208	—	35
70	726	592	289	—	30
75	949	769	404	—	25
80	1297	1020	563	—	20
85	1770	1391	784	—	15
90	2355	1864	1082	—	10
95	2996	2346	1490	(500)	5
100	(3408)	(2643)	(1672	(840)	0

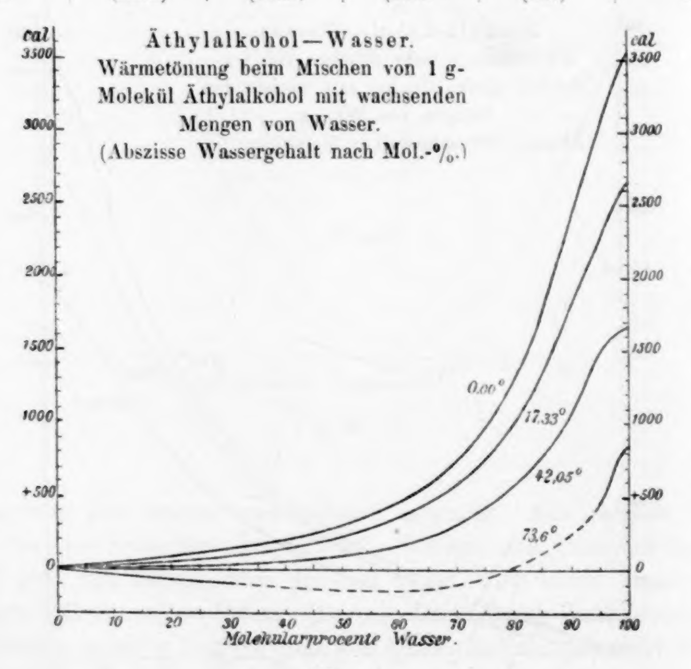
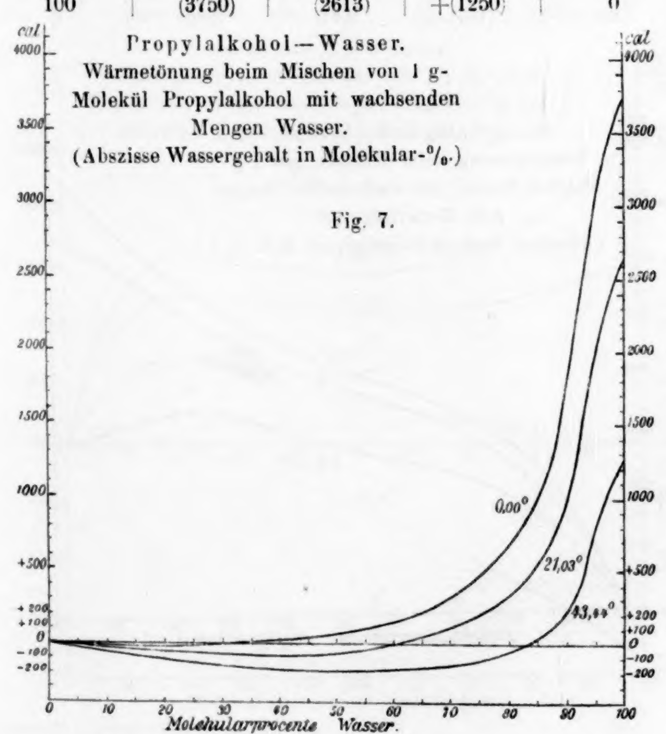


Fig. 6.

Tabelle 15.

Propylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Propylalkohol mit wachsenden Mengen Wasser.

100 — p Mol.-% Wasser	ϑ = 0·00°	ϑ = 21·03°	ϑ = 43·44°	p Mol.-% Propylalkohol
0	0·00	0·00	0·00	100
5	— 2·6	— 10	— 25	95
10	— 4·9	— 20	— 49	90
15	— 6·4	— 29	— 73	85
20	— 4·6	— 38	— 96	80
25	— 2·0	— 47	— 119	75
30	+ 2·3	— 55	— 141	70
35	+ 10	— 58	— 160	65
40	+ 22	— 58	— 176	60
45	+ 40	— 50	— 186	55
50	+ 63	— 40	— 190	50
55	+ 100	— 20	— 190	45
60	144	+ 9	— 184	40
65	211	+ 48	— 174	35
70	302	+ 103	— 154	30
75	443	+ 186	— 120	25
80	659	+ 319	— 62	20
85	1033	+ 541	+ 42	15
90	1764	+ 982	+ 140	10
95	3030	+ 1907	+ 730	5
100	(3750)	(2613)	+(1250)	0



Propylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Propylalkohol mit wachsenden Mengen Wasser. (Abszisse Wassergehalt in Molekular-%.)

Fig. 7.

Tabelle 16.

Methylalkohol — Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Wasser mit wachsenden Mengen von Methylalkohol.

p Mol.-% Methylalkohol	$\vartheta = 0{\cdot}00°$	$\vartheta = 19{\cdot}69°$	$\vartheta = 42{\cdot}37°$	$100 - p$ Mol.-% Wasser
0	0·00	0·00	0·00	100
5	105	87	63	95
10	185	159	116	90
15	243	216	158	85
20	285	261	191	80
25	315	292	215	75
30	338	314	232	70
35	359	335	246	65
40	380	355	260	60
45	400	373	272	55
50	419	390	283	50
55	440	409	296	45
60	464	430	309	40
65	489	452	324	35
70	516	480	335	30
75	547	511	342	25
80	581	544	339	20
85	621	572	330	15
90	666	598	318	10
95	715	622	303	5
100	(767)	(641)	(285)	0

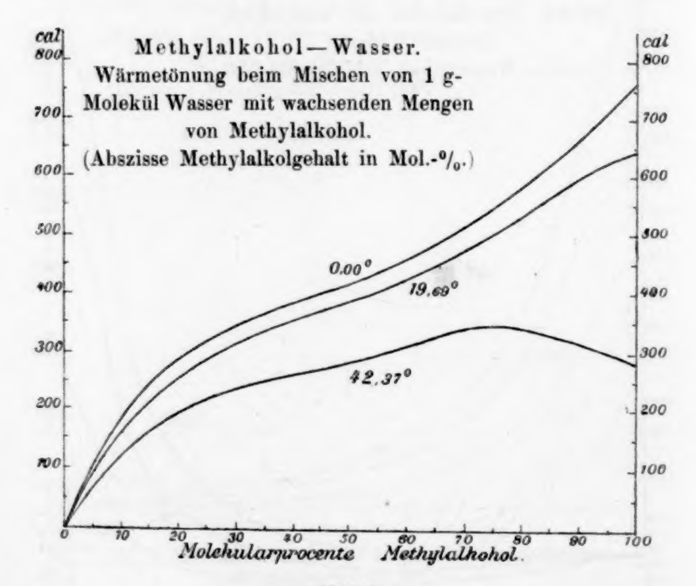
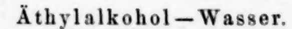


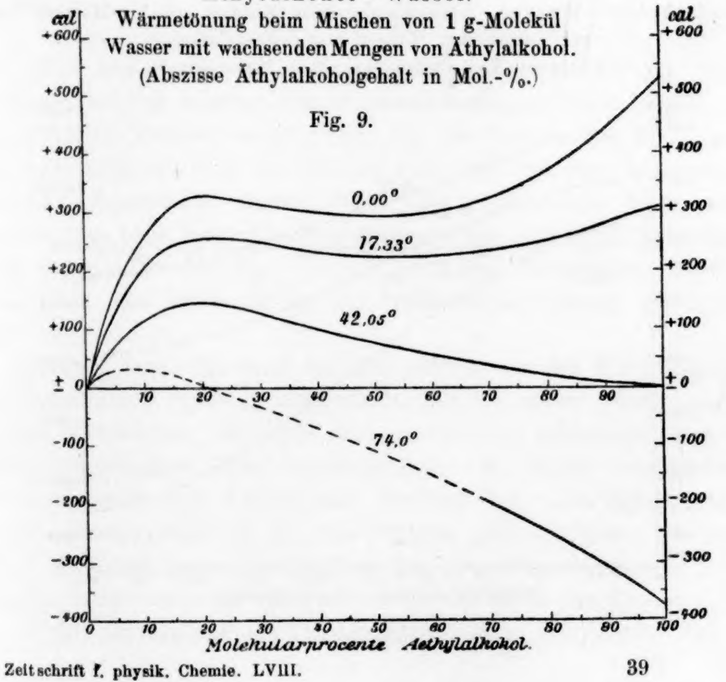
Fig. 8.

Tabelle 17.

Äthylalkohol — Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Wasser mit wachsenden Mengen Äthylalkohohol.

p Mol.-% Äthylalkohol	$\vartheta = 0.00°$	$\vartheta = 17.33°$	$\vartheta = 42.05°$	$\vartheta = 74.0°$	$100 - p$ Mol.-% Wasser
0	0.00	0.00	0.00	0.00	100
5	+ 157	+ 123	+ 78	+ 25	95
10	254	207	122	—	90
15	314	244	139	—	85
20	324	255	142	—	70
25	316	256	35	—	75
30	311	253	24	—	70
35	307	247	13	—	65
40	303	239	1	—	60
45	299	233	92	—	55
50	295	227	81	—	50
55	294	225	71	—	45
60	300	225	61	—	40
65	311	228	+ 51	—	35
70	327	236	+ 41	— 200	30
75	349	245	+ 33	— 225	25
80	375	255	+ 25	— 250	20
85	407	266	+ 18	— 280	15
90	443	278	+ 12	— 310	10
95	484	291	+ 6	— 340	5
100	(530)	(305)	(0)	(— 370)	0


Äthylalkohol — Wasser.



Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Wasser mit wachsenden Mengen von Äthylalkohol. (Abszisse Äthylalkoholgehalt in Mol.-%.)

Fig. 9.

Tabelle 18.

n-Propylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Wasser mit wachsenden Mengen von *n*-Propylalkohol.

p Mol.-% Propylalkohol	$\vartheta = 0{\cdot}00^0$	$\vartheta = 21{\cdot}03^0$	$\vartheta = 43{\cdot}44^0$	$\vartheta = 79{\cdot}7^0$	100 − *p* Mol.-% Wasser
0	0·00	0·00	0·00	0·00	100
5	+ 160	+ 100	+ 38	— 48	95
10	+ 200	+ 108	+ 26	—	90
15	+ 183	+ 97	+ 7	—	85
20	+ 165	+ 80	— 16	—	80
25	+ 149	+ 63	— 40	—	75
30	+ 131	+ 45	— 65	—	70
35	+ 114	+ 26	— 94	—	65
40	+ 97	+ 5	— 122	—	60
45	+ 81	— 18	— 155	—	55
50	+ 63	— 40	— 190	—	50
55	+ 48	— 62	— 228	—	45
60	+ 33	— 84	— 265	—	40
65	+ 19	— 106	— 305	—	35
70	+ 7	— 125	— 340	—	30
75	— 5	— 140	— 370	—	25
80	— 16	— 152	— 393	—	20
85	— 26	— 162	— 411	—	15
90	— 35	— 170	— 427	—	10
95	— 44	— 178	— 440	—	5
100	(— 52)	(— 185)	(— 451)	—	0

Propylalkohol—Wasser. Wärmetönung beim Mischen von 1 g-Molekül Wasser mit wachsenden Mengen von *n*-Propylalkohol. (Abszisse Propylalkoholgehalt in Molekular-%.)

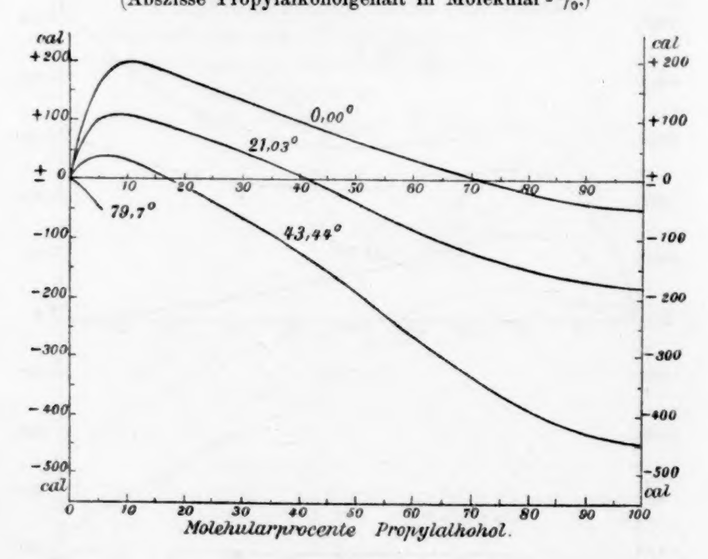


Fig. 10.

Wärmetönungen beim Vermischen zweier Alkohole.

Gemische zweier Alkohole entstehen stets unter sehr viel kleinerer Wärmetönung, als wenn Wasser eine der Komponenten des Gemisches ist. Des weitern zeigt sich, dass die Wärmetönung nur in sehr geringem Grade von der Temperatur abhängig ist, wie das ja auch nach dem Verlauf der spezifischen Wärmen dieser Gemische nicht anders zu erwarten ist. Wir haben uns daher darauf beschränkt, bei Zimmertemperatur und bei 0° durch eine kleine Zahl von Versuchen das einfache Verhalten dieser Gemische zu ermitteln.

Bezüglich des Beobachtungsmateriales sei in dieser Beziehung auf die Originalabhandlungen verwiesen, desgleichen bezüglich des Vergleiches der von uns ermittelten Zahlenwerte der Mischungswärmen mit denen älterer Untersuchungen.

Hier sei nur erwähnt, dass beispielsweise für Mischungen von Methylalkohol mit Äthylalkohol der Temperaturkoeffizient der Mischungswärme wohl völlig innerhalb der Versuchsfehler gleich Null ist, was mit dem Befunde von Tabelle 8 im besten Einklange steht. Ferner ist hier aber auch die Mischungswärme selbst ihrem Betrage nach innerhalb der Versuchsfehler gleich Null, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird.

Diskussion der Mischversuche.

Was die Form der hier ermittelten Kurven für die Wärmetönungen bei der Bildung von Wasser-Alkoholgemischen betrifft, so ist dieselbe eine überaus komplizierte. Bei den Kurven der Fig. 2 scheint das zwar nicht so sehr der Fall zu sein; beachtet man indessen, dass dieselben Konstanten, welche diese Kurven darstellen, auch genügen müssen, um nach einfachen Umformungen des analytischen Ausdruckes auch die Kurven der Fig. 5 und 8 genügend darzustellen, dann zeigt sich, dass die Sache kaum mit wenigen Konstanten zu erledigen sein wird.

Meiner Frau, die mich bei der Ausführung der Mischungswärmebestimmungen fortgesetzt unterstützte, bin ich ausser hierfür auch für eifrige Hilfeleistung bei viele Wochen langen, mühsamen und leider völlig vergeblichen Maschinenrechnungen zu Danke verpflichtet, an denen sie sich mit Aufopferung beteiligt hat. Die Kurvenzüge im ganzen Mischungsgebiete in geschlossener und handlicher analytischer Form genügend genau darzustellen, was für viele theoretische Betrachtungen überaus bequem wäre, erwies sich leider als durchaus unmöglich.

Vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus dürfte das Miss-

lingen dieser Bemühungen nicht überraschen, denn es handelt sich bei den untersuchten Wärmetönungen sicherlich um die Superposition verschiedener schon im einzelnen recht komplizierter Vorgänge, Zerfall der komplexen Moleküle der beiden Komponenten und eventuell Bildung einer oder mehrerer im Dissociationszustande befindlicher Verbindungen, Vorgänge, in die uns bisher jeder Einblick fehlt.

Insonderheit bin ich der Ansicht, dass alle bisherigen Beiträge zur Frage der Alkoholhydrate keinerlei sicheres Urteil über ihre Existenz in der Lösung erlauben. So wenig mir die Gründe für die Existenz von Hydraten etwa von Thwing, Mendelejeff u. a. stichhaltig erscheinen, ebenso wenig scheinen mir die negativen Befunde, z. B. von Barendrecht[1]), etwas sicheres gegen die Hydrate auszusagen. Es bleibt hier vorläufig nur das offene Bekenntnis, dass unsere Kenntnisse über den innern Zustand beliebig konzentrierter Gemische zurzeit noch völlig unzureichend sind. Ich hoffe, gelegentlich eingehender auf die hier vorliegenden Verhältnisse zurückzukommen.

Zwar hat van Laar[2]) einen interessanten Versuch gemacht, einen Einblick in die Associationsvorgänge in Wasser-Alkoholgemischen zu gewinnen, doch erweisen sich seine Überlegungen gegenüber der starken Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen leider als völlig unzureichend zur Gewinnung eines tiefern Einblicks. Ich hoffe, gelegentlich auf diesen speziellen Gegenstand eingehender zurückzukommen. Wenn Roozeboom (loc. cit.) bemerkt: „Nur beim System Äthylalkohol und Wasser wären nach van Laar unsere Kenntnisse wenigstens qualitativ in Übereinstimmung mit der Gestalt der Kurve“, so muss auch dies gegenüber der Temperaturabhängigkeit nunmehr bestritten werden.

Die Kurven, namentlich der Fig. 8—10, erwecken deutlich den Eindruck, dass in den verschiedenen Gebieten derselben verschiedene Vorgänge in den Vordergrund treten; man beachte z. B. das besonders in Fig. 8 ausgeprägte Umklappen des rechten Kurvenendes von etwa 70 bis 80 Mol-$^0/_0$ an beim Übergang zu höhern Temperaturen, Analoges erkennt man auch in Fig. 9. Auch die mittlern, nahezu geradlinig verlaufenden Stücke scheinen einem bei diesen Mischungsverhältnissen besonders hervortretenden Vorgang ihren Ursprung zu verdanken. Da sich diese Andeutungen der Superposition verschiedener Vorgänge insbesondere nur in den stets auf 1 Mol Wasser bezogenen Kurven finden, so dürfte sich vielleicht mit allem Vorbehalt die Vermutung aussprechen lassen, dass der stufenweise Zerfall komplexerer Wassermolekeln [etwa

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 234 (1896), wo auch zahlreiche weitere Literaturangaben.
[2]) Diese Zeitschr. **31**, 1 (1899).

$(H_2O)_4]$ Ursache dieser Erscheinungen ist, während bei den Alkoholen wohl nur Doppelmoleküle eine merkliche Rolle spielen, was mit dem glattern Verlauf der auf 1 Mol Alkohol bezogenen Kurven in Einklang gebracht werden könnte.

Zurzeit fehlen aber meines Erachtens die theoretischen Hilfsmittel zum erfolgreichen Eindringen in die komplizierten hier vorliegenden Vorgänge noch durchaus, und dürften solche auch erst auf Grund eines weit umfangreichern Beobachtungsmaterials zu erlangen sein.

An die Kurven der Fig. 2—10 lassen sich übrigens noch einige Bemerkungen zu einem thermochemischen Satze Julius Thomsens anknüpfen, wie ich schon an anderer Stelle[1]) gezeigt habe.

Julius Thomsen, der Altmeister kalorimetrischer Messungen, hat im ersten Bande seiner: „Thermochemischen Untersuchungen" in Kapitel 4 eine interessante Betrachtung angeknüpft an die Bestimmungen der Mischungswärmen und spezifischen Wärmen von Wasser-Alkoholgemischen, die von Dupré und Page[2]) ausgeführt worden sind. Seine Rechnungen führten ihn zu dem Schluss, dass aus jenen Versuchen von Dupré und Page deutlich hervorgeht, dass beim Siedepunkt der Alkoholmischungen oder unweit desselben sich die Bestandteile der Mischung ohne Wärmetönung trennen, und dass demnach auch das Mischen von Alkohol und Wasser bei dem Siedepunkte der entstehenden Mischung ohne Wärmetönung geschieht."

Dieser auch in der Thomsenschen Darstellung gesperrt hervorgehobene Satz würde überaus interessant sein, wenn man Grund hätte zu vermuten, dass er eine gewisse Allgemeingültigkeit besässe. Dies ist aber schon an sich keineswegs wahrscheinlich, und auch Thomsen schliesst vorsichtigerweise daran die Bemerkung: „Da der Siedepunkt sich mit dem Druck ändert, so ist wohl das Zusammenfallen der besprochenen Temperatur mit dem normalen Siedepunkte ein zufälliges." Weiterhin fügt Thomsen hinzu, dass zur genauern Prüfung und Entscheidung noch Versuche über die spezifischen Wärmen der Wasser-Alkoholgemische bei höhern Temperaturen fehlen. Thomsen operiert nämlich mit dem Satze der Thermodynamik, dass die Abweichung der spezifischen Wärme einer Mischung von der Mischungsregel den mit entgegengesetztem Vorzeichen genommenen Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme ergibt.

Späterhin hat nun Blümcke[3]) solche spezifische Wärmebestimmungen

[1]) Physik. Zeitschr. 7, 503 (1906).
[2]) Phil. Tranact. 1869, 591.
[3]) Wied. Ann. 25, 154 (1885).

auch bei höhern Temperaturen an Wasser-Alkoholgemischen ausgeführt und seine Zahlen zur Neuprüfung des Thomsenschen Satzes verwendet. Er äussert sich am Schluss seiner Abhandlung dahin, dass seine Versuche weniger gut mit der Thomsenschen Theorie übeinstimmen, als die von diesem benutzten Zahlen, dass sie aber immerhin nicht geeignet sind, Thomsens Schlüsse umzustossen.

Eine nähere Betrachtung der aus unsern Versuchen sich ergebenden Resultate in den Tabellen und Kurven zeigt, dass die Wärmetönungen beim Äthylalkohol schon früher negativ werden, als der Siedepunkt der betreffenden Mischung erreicht wird. Die These Thomsens gilt also auch beim Äthylalkohol nur in sehr roher Annäherung. Beim Methylalkohol, dessen Wassergemische erheblich niedriger sieden als die Äthylalkoholgemische gleichen Prozentgehaltes, bleibt die Wärmetönung beim Siedepunkt meist noch erheblich positiv. Die Abweichungen von dem Thomsenschen Satze werden hier vielleicht etwas weiter nach der positiven, wie bei jenem nach der negativen Seite liegen. Nimmt man nun aber die Resultate beim Propylalkohol hinzu, so zeigen diese einen Vorzeichenwechsel der Wärmetönung bei Temperaturen, welche weit unter den Siedepunkten liegen, und machen es damit evident, dass jene Folgerung Julius Thomsens der rein zufälligen Konstellation der Zahlen bei den Äthylalkohol-Wassergemischen ihren Ursprung verdankt. Die Genauigkeit des der Thomsenschen Rechnung zugrunde liegenden Zahlenmaterials war eine derartige, dass die Abweichungen damals durchaus in den Versuchsfehlern liegen konnten. Durch den Übergang zu andern Substanzpaaren erst war es möglich, über die Bedeutung des obigen von Thomsen ausgesprochenen Satzes Klarheit zu gewinnen.

III. Beziehungen der Resultate von Teil I und II.

Die Gesamtheit des in den beiden ersten Teilen niedergelegten, hier nur im Auszuge wiedergegebenen umfangreichen Beobachtungsmateriales erlaubt eine eingehende Prüfung der folgenden thermodynamischen Beziehung.

Bezeichnet $Q(x, t)$ die Wärmetönung, welche auftritt, wenn x Gramm der Flüssigkeit A bei der Temperatur t mit $1-x$ Gramm der Flüssigkeit B gemischt werden, sind ferner c_a und c_b die spezifischen Wärmen der reinen Substanzen A und B, dagegen c_{ab} diejenige der entstandenen Mischung, dann ist:

$$-\frac{dQ(x,t)}{dt} = c_{ab} - [x c_a + (1-x) c_b].$$

Der in der eckigen Klammer eingeschlossene Term bedeutet denjenigen

Wert der Wärmekapazität des Gemisches, welcher sich nach der Mischungsregel berechnen würde. Am Schlusse des Berichtes über den ersten Teil dieser Studien habe ich die der rechten Seite der obigen Gleichung entsprechenden Werte (d. h. die Abweichungen der beobachteten spezifischen Wärme von dem aus den Werten für die reinen Komponenten unter Voraussetzung eines geradlinigen Verlaufs folgenden Werte) zusammengestellt für die Gemische von Wasser mit den drei ersten Vertretern der Reihe der normalen Alkohole, und zwar von 5 zu 5 Gewichts-$^0/_0$ Alkoholgehalt und für drei verschiedene Temperaturintervalle, in welchen die Bestimmungen der spezifischen Wärme ausgeführt worden sind. Um die obige Gleichung an dem vorliegenden Beobachtungsmateriale einer umfassenden Prüfung zu unterziehen, sind nun in den folgenden Tabellen 19—21 für die gleichen Zusammensetzungen und annähernd die gleichen Temperaturintervalle die Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen angegeben worden, wegen deren Berechnung aus den Beobachtungsreihen auf den dritten Teil der „Studien“ verwiesen sei.

Tabelle 19.

Äthylalkohol—Wasser.

Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme in verschiedenen Temperaturintervallen.

Gewichtsprozente Äthylalkohol	Temperaturkoeffizient der Wärmetönung für 1 g Mischung zwischen 0—5°	zwischen 20—25°	zwischen 35—40°
0	0·000	0·000	0·000
5	0·044	0·042	0·044
10	0·088	0·078	0·074
15	0·112	0·114	0·114
20	0·130	0·138	0·146
25	0·142	0·152	0·164
30	0·146	0·162	0·170
35	0·140	0·158	0·168
40	0·122	0·142	0·166
45	0·102	0·132	0·164
50	0·088	0·126	0·156
55	0·078	0·118	0·150
60	0·070	0·106	0·134
65	0·062	0·098	0·120
70	0·058	0·086	0·108
75	0·050	0·074	0·098
80	0·044	0·068	0·088
85	0·036	0·056	0·074
90	0·030	0·044	0·054
95	0·022	0·028	0·032
100	0·000	0·000	0·000

Tabelle 20.

Propylalkohol—Wasser.

Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme in verschiedenen Temperaturintervallen.

Gewichtsprozente Propylalkohol	Temperaturkoeffizient der Wärmetönung für 1 g Mischung zwischen 0—5°	zwischen 20—25°	zwischen 35—40°
0	0·000	0·000	0·000
5	0·042	0·048	0·050
10	0·096	0·094	0·094
15	0·138	0·132	0·128
20	0·194	0·156	0·142
25	0·192	0·164	0·144
30	0·172	0·156	0·144
35	0·150	0·144	0 142
40	0·138	0·136	0·136
45	0·120	0·128	0·132
50	0·108	0·120	0·130
55	0·096	0·110	0·124
60	0·084	0·102	0·116
65	0·072	0·094	0·112
70	0·066	0·086	0·104
75	0·058	0·080	0·094
80	0·046	0·072	0·088
85	0·042	0·060	0·074
90	0·028	0·046	0·054
95	0·014	0·024	0·036
100	0·000	0·000	0·000

Tabelle 21.

Methylalkohol—Wasser.

Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme in verschiedenen Temperaturintervallen.

Gewichtsprozente Methylalkohol	Temperaturkoeffizient der Wärmetönung für 1 g Mischung zwischen 0—5°	zwischen 20—25°	zwischen 35—40°
0	0·000	0·000	0·000
5	0·028	0·028	0·032
10	0·058	0·058	0·062
15	0·058	0·074	0·084
20	0·052	0·082	0·110
25	0·042	0·086	0·124
30	0·032	0·086	0·140
35	0·028	0·090	0·138
40	0·024	0·084	0·142
45	0·024	0·086	0·138
50	0·020	0·086	0·128
55	0·018	0·082	0·118
60	0·016	0·076	0·112
65	0·018	0·062	0·110
70	0·016	0·058	0·098
75	0·016	0·052	0·090
80	0·014	0·048	0·082
85	0·010	0·042	0·078
90	0·008	0·036	0·070
95	0·008	0·020	0·046
100	0·000	0·000	0·000

Vergleicht man die in den Tabellen 19—21 enthaltenen Werte mit den für die Abweichung der spezifischen Wärme von der Mischungsregel erhaltenen Werten (Tabelle 5—7, jedesmal die drei letzten Kolumnen), so zeigt sich, dass für die nahe bei 0° angestellten Versuche die Übereinstimmung der beiden Grössen eine glänzende zu nennen ist. Die Abweichungen sind hier stets durchaus innerhalb der erreichbaren Genauigkeitsgrenzen. Es ist übrigens schon hier zu erkennen (man übersieht das am besten an den Kurventafeln Fig. 11—13), dass die Abweichungen bei den Propylalkohol-Wassergemischen am kleinsten sind, bei den Äthyl- und noch mehr bei den Methylalkohol-Wassergemischen dagegen ein klein wenig grösser ausfallen. Es nehmen also die Abweichungen zu, je leichter flüchtig der untersuchte Alkohol ist. Ich habe schon bei Besprechung des die spezifischen Wärmen betreffenden Beobachtungsmaterials darauf hingewiesen, dass mir die Fehlerquellen erheblich mit der Flüchtigkeit der untersuchten Substanzen zuzunehmen scheinen, und dass demgemäss zweifellos die beim Propylalkohol er-

zielten Resultate die genauesten, die beim Methylalkohol dagegen die am wenigsten guten sind. Derselben Überlegung zufolge ist ohne weiteres zu erwarten, dass auch mit zunehmender Temperatur die Ungenauigkeiten zunehmen werden. Dies ist namentlich bei dem sehr leichtflüchtigen Methylalkohol vorauszusehen, dessen alkoholreiche Gemische, so-

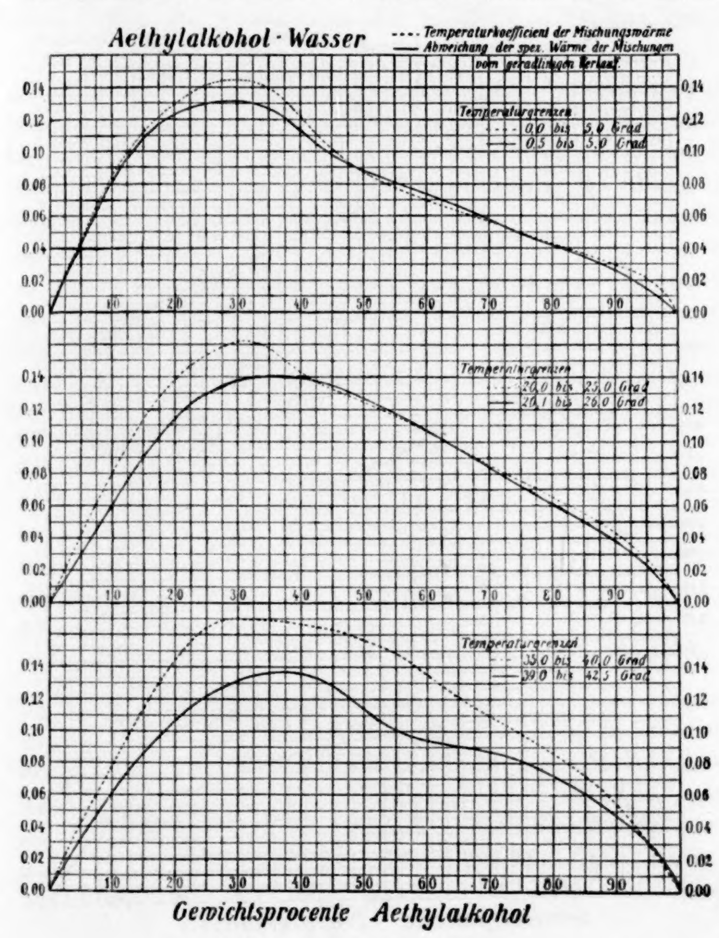


Fig. 11.

wie der reine Alkohol selbst bis nahe zum Siedepunkt zur Untersuchung gelangten. Für die bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuche ergibt sich beim Propylalkohol noch eine glänzende Übereinstimmung der beiden zu vergleichenden Grössen, doch ist schon zu erkennen, dass eine gewisse Tendenz vorliegt, etwas zu grosse Temperaturkoeffizienten

zu bekommen oder, was auf dasselbe hinauskommt, etwas zu kleine Abweichungen der spezifischen Wärme von der Mischungsregel. Im einzelnen liegen zwar die Differenzen hier wie beim Äthylalkohol noch stets innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler, und nur das ziemlich regelmässige einseitige Abweichen gibt Anlass zu dieser Be-

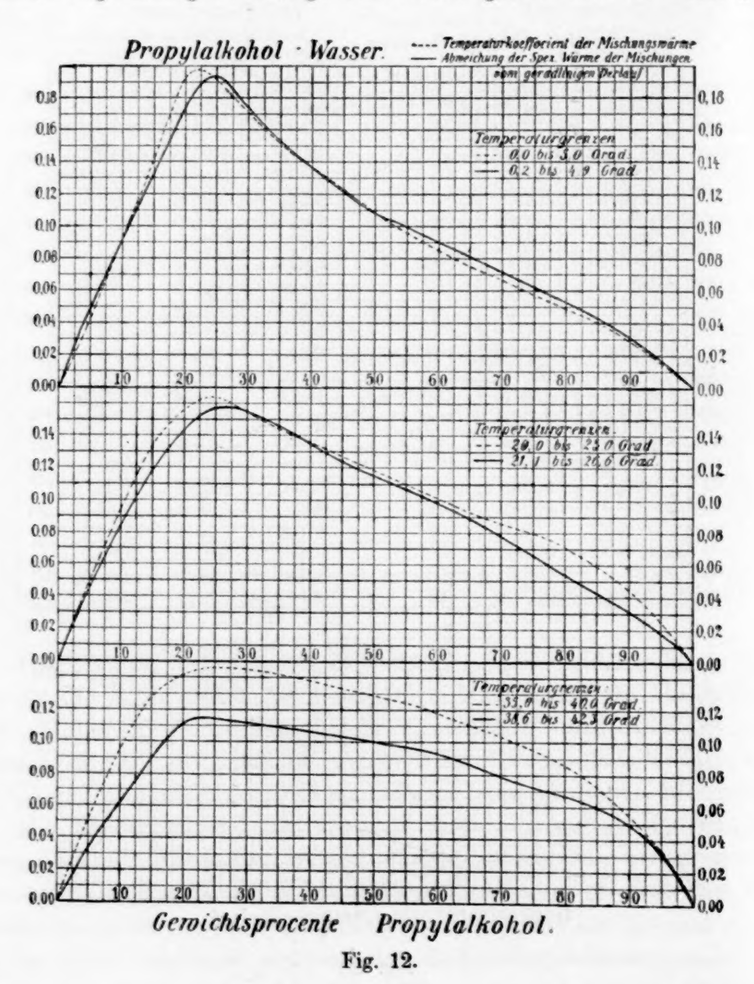


Fig. 12.

merkung. Beim Methylalkohol sind die Abweichungen bei Zimmertemperatur schon erheblich grösser. Es lässt sich jedoch sagen, dass ein Fehler von nur $^1/_2$ % in den spezifischen Wärmebestimmungen genügt, um alle Differenzen beim Propyl- und beim Äthylalkohol zum Verschwinden zu bringen. Beim Methylalkohol müsste der Fehler in

der spezifischen Wärmebestimmung an einzelnen Stellen schon bis 1 % betragen. Auch durch einen Fehler in der Bestimmung der Mischungswärme von etwa 1 % kann jede der Differenzen erklärt werden. Bei der höchsten zur Untersuchung herangezogenen Temperatur ist bei allen drei Alkoholen ein durchaus einseitiges Überwiegen der Temperaturkoeffizienten über die Abweichung der spezifischen Wärme von der

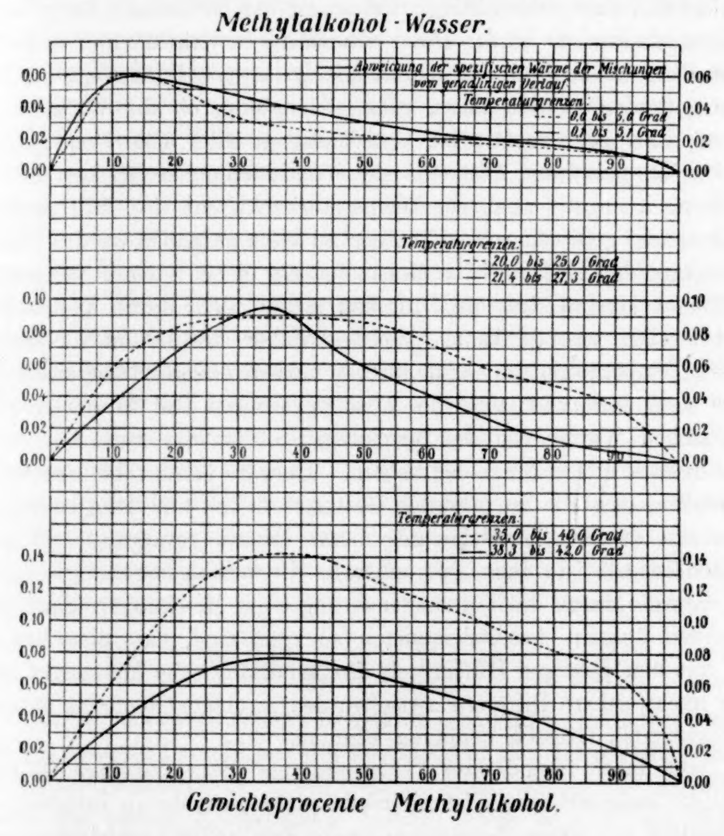


Fig. 13.

Mischungsregel zu konstatieren. Es ist aber hier darauf hinzuweisen, dass die Fehlerquellen bei kalorimetrischen Messungen oberhalb 40° doch ganz erheblich grösser sind als bei den niedrigen Temperaturen, und durch solche aller Wahrscheinlichkeit nach die Diskrepanz bedingt wird. Als naheliegendste Fehlerquelle, welche für diese einseitigen Abweichungen herangezogen werden könnte, wäre die Verdunstung bei den Mischversuchen zu betrachten. Diese würde stets bedingen, dass

die Wärmetönung bei ca. 40° zu klein gefunden würde, und demnach der Temperaturkoeffizient seinem absoluten Werte nach zu gross. Ich wäre gern bereit, den Einfluss dieser Fehlerquelle zuzugestehen, und was die beim Methylalkohol erhaltenen Werte betrifft, so bin ich sogar fest überzeugt, dass wenigstens ein erheblicher Teil der Abweichungen auf ihr Konto kommt. Es besteht aber ein durchaus stichhaltiger Grund, der beweist, dass eine völlige Erklärung der Differenzen damit nichts weniger als erreicht wird. Die Verdunstung bewirkt nämlich in jedem Falle, dass die beobachtete Wärmetönung ihrem Absolutwerte nach zu klein gefunden werden muss, ganz gleichgültig, ob die Wärmetönung selbst positiv oder negativ ist. Infolgedessen hätte beim Propylalkohol, wo bei Temperaturen über 40° die Wärmetönungen bei den meisten Mischungen negativ sind, der Temperaturkoeffizient also, falls er durch Verdunstung gefälscht sein sollte, nur zu klein gefunden werden können. Dem gegenüber liegt auch in diesem Gebiete ein zu grosser Temperaturkoeffizient vor, so dass die Differenz sicher nicht durch Verdunstung allein erklärt werden kann. Welches daher der Grund für die bei höhern Temperaturen immer deutlicher hervortretenden Differenzen zwischen Temperaturkoëffizient der Mischungswärme und Abweichung der spezifischen Wärme von der Mischungsregel ist, das muss ich vorerst als durchaus offene Frage betrachten. Es wäre ja zunächst noch daran zu denken, dass die zu prüfende Gesetzmässigkeit nur dann streng gilt, wenn die äussere Arbeitsleistung beim Mischungsvorgange völlig zu vernachlässigen ist; aber eine einfache Überschlagsrechnung zeigt sofort, dass die durch die Volumenänderung beim Mischungsvorgang stattfindenden äussern Arbeitsleistungen so klein sind, dass dieselben nur eine mit den heutigen Hilfsmitteln für kalorimetrische Messungen nicht mehr nachweisbare Differenz zwischen den in obiger Gleichung einander gleichgesetzten Grössen bedingen könnten.

Dass durch irgend eine Verunreinigung diese einseitige Differenz zustande kommen sollte, ist ebenfalls nicht aufrecht zu erhalten. Es ist nämlich der obige thermodynamische Satz völlig unabhängig davon, ob ich zwei reine Substanzen oder zwei beliebige Flüssigkeiten miteinander mische, sofern nur überhaupt völliges Vermischen eintritt. Da aber zur spezifischen Wärmebestimmung stets das gleiche Material verwendet wurde, wie zu den Mischversuchen, so sollte sogar der Einfluss beliebig grosser Verunreinigungen die zu verifizierende Gesetzmässigkeit nicht beeinträchtigen dürfen.

Ein erheblicher Teil der Differenzen würde fortfallen, wenn stets die Werte der spezifischen Wärme für den reinen Alkohol ein wenig

zu hoch gefunden worden wären. Es ist das der Hauptgrund für meine im ersten Teile dieser Studien ausgesprochene Vermutung, dass ich bei dem reinen Alkohole namentlich die bei höhern Temperaturen gefundenen Werte eher für zu hoch als zu niedrig halte, obgleich dieselben meist aber erheblich niedriger gefunden wurden, als bisher nach ältern Versuchen angenommen werden musste.

Wie ich schon früher mitteilte, ist mit den umfangreichen Messungen über Mischungswärmen zugleich bezweckt worden, den kalorimetrischen Teil eines Beobachtungsmaterials herbeizuschaffen, das eine Prüfung der allgemeinen Nernstschen Formel für Mischungswärmen gestattet.

Es ist meines Wissens bisher kein Beispiel bekannt, dass die von Nernst abgeleitete vollständige Formel für die Mischungswärme einer Prüfung unterzogen worden wäre. Die Ursache ist, dass in dieser Formel noch mehr als in der Kirchhoffschen für die Verdünnungswärme der Einfluss auch von sehr kleinen Beobachtungsfehlern in der Bestimmung der Dampfdrucke sich in der verhängnisvollsten Weise summiert, und dadurch die Berechnung der Mischungswärme aus den Dampfdruckkurven eine recht unsichere wird. In einem besonders einfachen Falle bin ich nun in der Lage, die Gültigkeit der Nernstschen Formel an einem binären System bündig zu erweisen. Mischt man x Grammoleküle der Substanz a mit $1-x$ Grammolekülen einer Substanz b, bezeichnet ferner p_a den Dampfdruck der reinen Substanz a, p_b denjenigen der reinen Substanz b, und sind die Partialdrucke der beiden Komponenten über der Mischung p_a' und p_b', alles bei der absoluten Temperatur T, so lautet die Nernstsche Formel bekanntlich:

$$Q(x, T) = RT^2 \frac{d}{dT}\left[x \ln \frac{p_a}{p_a'} + (1-x) \ln \frac{p_b}{p_b'}\right].$$

Nun ist in einigen Fällen von binären Gemischen beobachtet worden, dass der gesamte Dampfdruck der Mischungen, also die jeweilige Summe der beiden Partialdrucke, linear zwischen den Werten für die Dampfdrucke der reinen Komponenten verläuft. Das ist z. B. der Fall für die von Zawidzki[1]) untersuchten Gemische von Benzol und Äthylenchlorid und von Propylenbromid und Äthylenbromid. Hier konnte Zawidzki nachweisen, dass alsdann auch die Partialdrucke der beiden Komponenten einen geradlinigen Verlauf aufweisen. Es bedarf einerseits nur einer oberflächlichen Betrachtung des Kurvenmaterials der Zawidzkischen Arbeit, um aus dem stets analogen Verlauf der beiden Partialdruckkurven zu folgern, dass, wenn die Kurve des gesamten

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 129 (1900).

Dampfdrucks den Spezialfall der geraden Linie annimmt, dies stets auch bei den beiden Partialdruckkurven der Fall sein muss. In der Tat lässt sich auch leicht rechnerisch zeigen, dass der beiderseits geradlinige Verlauf der Partialdrucke der Forderung der Duhem-Margulesschen Differentialgleichung für die Abhängigkeit der Partialdrucke von der Zusammensetzung des Gemisches entspricht.

Die Margulessche Differentialgleichung lautet in unserer Bezeichnungsweise:

$$\frac{d \ln p_a'}{d \ln x} = \frac{d \ln p_b'}{d \ln (1-x)}.$$

Für den Fall des geradlinigen Verlaufs der Kurven für p_a' und p_b' lassen sich bezüglich der linken Seite der obigen Gleichung die folgenden Schlüsse ziehen. Die Gleichung der p_a'-Kurve ist:

$$p_a' = p_a . x,$$

woraus direkt durch Logarithmieren und Differentiieren nach $\ln x$ folgt, dass:

$$\frac{d \ln p_a'}{d \ln x} = 1.$$

In ganz derselben Weise ergibt sich auch:

$$\frac{d \ln p_b'}{d \ln (1-x)} = 1$$

und damit der Nachweis, dass der beiderseits geradlinige Verlauf die Margulessche Differentialgleichung befriedigt.

Aus diesen Überlegungen folgt nunmehr sogleich die Berechtigung, auch in einem Falle, wo nur der geradlinige Verlauf der Kurve des gesamten Dampfdruckes ermittelt worden ist, ohne dass (wie bei den von Zawidzki untersuchten Fällen) der Partialdruck der Komponenten einzeln gemessen wurde, zu schliessen, dass auch die beiden Partialdruckkurven für sich einen geradlinigen Verlauf haben müssen. Dieser Fall liegt vor bei Gemischen von Methylalkohol mit Äthylalkohol, wo der geradlinige Verlauf des Gesamtdrucks beobachtet worden ist[1]). Wir dürfen also folgern, dass auch hier die Kurven der einzelnen Partialdrucke geradlinig verlaufen. Damit sind wir in der Lage, für eine Temperatur, für welche die Summe der Partialdrucke gemessen ist, die beiden Summanden einzeln zu berechnen. Dazu dienen einfach die beiden Gleichungen:

$$p_a' = x p_a \quad \text{und:} \quad p_b' = (1-x) p_b.$$

[1]) S. Young, Fractional Destillation. London 1903.

Weiterhin stellen wir folgende Betrachtung an. Obgleich die Dampfdrucke der Gemische meines Wissens erst für eine Temperatur gemessen worden sind, so können wir doch mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, dass der hier gefundene geradlinige Verlauf auch bei andern Temperaturen vorliegen wird, insbesondere wenn diese in der Nähe der erstern liegen.

Dieser Schluss gewinnt ganz erheblich an Sicherheit dadurch, dass sich gerade bei dem binären System Methylalkohol-Äthylalkohol eine andere Eigenschaft aufweisen lässt, welche ebenfalls einen geradlinigen Verlauf zwischen den Werten der reinen Komponenten besitzt, und welche nachweislich diesen geradlinigen Verlauf bei erheblichen Temperaturänderungen beibehält. Es ist das die spezifische Wärme der Gemische. Für diese konnte ich durch die oben referierten mit Herrn Müller ausgeführten Bestimmungen der spezifischen Wärme nachweisen, dass sowohl bei 0° als auch bei Temperaturen zwischen 20 und 30° die spezifische Wärme innerhalb der Versuchsfehler geradlinigen Verlauf zwischen den Werten für die reinen Komponenten aufweist. Die Annahme, dass es mit dem Verlauf der Dampfdrucke ähnlich sei, ist daher wohl als ganz berechtigt anzusehen.

Auf Grund dieser Überlegung darf ich in die Gleichung (1) an Stelle der Werte für p_a' und p_b' die der Gleichungen (3a) und (3b) entsprechenden Werte substituieren. Dann wird:

$$Q(x, T) = -RT^2 \frac{d}{dT}\left[x \ln \frac{1}{x} + (1-x) \ln \frac{1}{1-x}\right].$$

In diesem Ausdruck aber ist die ganze eckige Klammer von T unabhängig, und demnach der Temperaturkoeffizient derselben Null. Es folgt somit, dass:

$$Q(x, T) = 0$$

sein muss, und zwar für beliebige Werte von x und für ein gewisses Bereich von Temperaturen. Damit haben wir eine Folgerung der Nernstschen Gleichung für die Mischungswärme erhalten, welche eine einfache, aber doch recht allgemeine Aussage macht über die Wärmetönungen beim Mischen von Methylalkohol mit Äthylalkohol. Diese Folgerung steht nun in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung. Ich habe nämlich in Gemeinschaft mit meiner Frau unter anderm die Wärmetönung beim Mischen dieser beiden Alkohole sowohl bei 0° wie auch bei Zimmertemperatur gemessen (Teil II dieser Studien), und wir haben in beiden Fällen über das ganze Mischungsbereich beim Mischen nur Wärmetönungen erhalten, deren Abweichungen von dem Werte

Null meist völlig innerhalb der Versuchsfehler unserer gerade für diesen Zweck nicht sehr geeigneten Anordnung liegen. Die Wärmetönungen sind hier also jedenfalls sehr klein, und zwar nicht allein für verschiedene Werte von x, sondern auch bei verschiedenen Temperaturen. Die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur wird in diesem Falle auch dadurch erwiesen, dass, wie eben oben erwähnt, die spezifische Wärme der Mischungen der in Rede stehenden beiden Alkohole sich nach der Mischungsregel berechnen lässt, woraus auf Grund der oben konstatierten thermodynamischen Beziehung die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur folgt. Übrigens ist auch dieser sehr nahe geradlinige Verlauf der spezifischen Wärmen, wie schon erwähnt, in verschiedenen Temperaturbereichen vorgefunden worden, und es kann demnach die Nernstsche Formel für die Mischungswärme an dem Beispiele des allerdings besonders einfach sich verhaltenden Systems Methylalkohol-Äthylalkohol als vollständig bestätigt angesehen werden.

Eine Untersuchung der leichtern Bestandteile der Luft[1]).

Von

Joseph Edward Coates. B. Sc. Wales.

Die vorliegende Untersuchung wollte feststellen, ob eine systematische Fraktionierung einer grössern Luftmenge zum Auffinden von Bestandteilen führen würde, die leichter als Helium sind. Es liegt die Angabe vor, dass „Koronium" in den der Solfatare von Pozzuoli entströmenden Gasen an einer Linie von der Wellenlänge 531·5—531·6 erkannt worden sei, und dass aus einigen Fumarolen am Vesuv Gase erhalten worden seien mit neuen Linien, die nicht mit irgend welchen wichtigen Linien des Neon- oder Heliumspektrums zusammenfielen[2]). Ferner wurde in einem vor der Royal Institution (11. April 1902) gelesenen Vortrag mitgeteilt, dass der flüchtigste Teil der Atmosphäre Bestandteile birgt, die viele unbekannte Linien zeigen (Dewar). Seit dieser Zeit ist aber nichts über derartige Stoffe veröffentlicht worden.

Die vorliegende Untersuchung wollte weiter mit Hilfe der Fraktionierung feststellen, wie gross der Gehalt an freiem Wasserstoff in der Luft ist. Dieser Gehalt ist vor allem von Gautier, Rayleigh und Dewar geschätzt worden. Gautier[3]) liess Luft über rotglühendes Kupferoxyd streichen und fand, dass 19·5 Volumina freien Wasserstoffs auf 100000 Volumina Luft kommen, d. h. es ist ungefähr halb soviel freier Wasserstoff wie Kohlensäure da. Rayleigh[4]) erörterte und wiederholte zum Teil Gautiers Versuche; er betrachtet drei Teile auf 100000 als äusserste Schätzung, hält aber die Frage für noch ungelöst.

---

[1]) Der Royal Society vorgelegt von Sir William Ramsay. Übersetzt von H. Freundlich.

[2]) Nasini, Anderlini und Salvadori, Accad. dei Lincei 1898, 7 73—74.

[3]) Ann. Chim. Phys. **22** (1901).

[4]) Phil. Mag. **3**, 416 (1902).

Dewar macht in seinem oben erwähnten Vortrage die Angabe, dass 100000 Teile Luft höchstens einen Teil Wasserstoff enthalten.

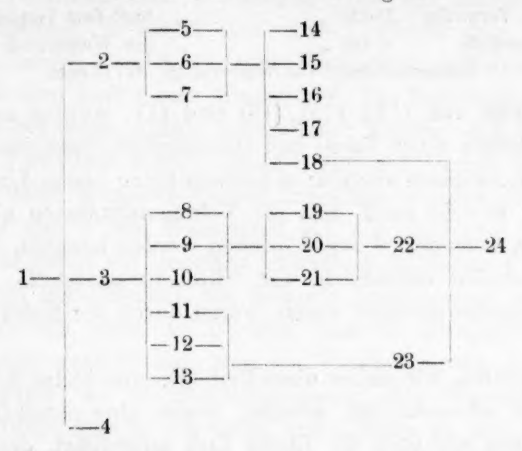
Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich kurz dahin zusammenfassen: 1) Es gibt keine unbekannten Linien in dem Spektrum der leichtesten Bestandteile der Luft: alle beobachteten lassen sich auf Helium, Neon und Wasserstoff zurückführen. 2) Der aus der Luft abscheidbare Wasserstoff ist an Menge weit geringer, als wie es die genannten Forscher angeben; der Gehalt beträgt etwa ein Volumen auf anderthalb Millionen Volumina Luft.

Die erste Stufe der Fraktionierung wurde mit einem Luftverflüssigungsapparat des University College, Gower Street, erreicht. Die Luft des Zimmers, in dem der Kompressor stand (es befand sich zu ebener Erde und war gut gelüftet), passierte den Apparat, und der Teil, der sich nicht verflüssigt hatte, wurde in einem grossen Gasbehälter gesammelt. Dieser Teil wurde mit frischen Luftmengen wiederholt durch den Apparat getrieben, um eine vorläufige Konzentrierung der leichtesten Bestandteile zu erzielen. Damit keine Verunreinigung mit Wasserstoff einträte, war der Gasbehälter immer gut mit sehr verdünnter Alkalilauge ausgestrichen, und waren die Zylinder des Kompressors gleichfalls damit geschmiert. Die gesamte Luftmenge, die bei dieser Operation in Frage kam, betrug etwa 73500 Liter.

Eine zweite Fraktionierung des so gesammelten Gases wurde dadurch erzielt, dass man je etwa 70 bis 80 Liter in einer Glaskugel verflüssigte, die in flüssige unter vermindertem Druck siedende Luft[1]) tauchte. Die leichtern Fraktionen wurden abgedampft und der Prozess mehrfach wiederholt, bis das Volumen auf 4700 ccm verkleinert war. Diese Menge (1) wurde unter Anwendung von gekühlter Holzkohle in drei Anteile getrennt: Anteil (2), der bei etwa — 190° nicht adsorbiert wurde, Anteil (3), der bei — 110° nicht adsorbiert wurde, und Anteil (4), der verworfen wurde. Eine spektroskopische Untersuchung ergab, dass (2) aus fast reinem Neon und Helium bestand; die Wasserstofflinien waren auch schwach sichtbar. Es wurde versucht, (2) und (3) bei der Temperatur der flüssigen, unter gewöhnlichem Druck siedenden Luft (— 190°) zu fraktionieren, aber bei (3) zeigten die Fraktionen stets das Stickstoffspektrum (siehe Tabelle der Fraktionierungen); man entschied sich daher dafür, bei der Temperatur von flüssiger, unter vermindertem Druck siedender Luft zu arbeiten, d. h. bei einer Temperatur von etwa — 205°.

[1]) Eine Beschreibung dieser Anordnung und der Art, sie zu verwenden, findet sich bei Ramsay und Travers, Phil. Trans. A. **197**, 58 (1901).

Tabelle der Fraktionierungen.



Eine spektroskopische Untersuchung zeigte, dass (5) und (6) vor allem aus Neon und Helium mit wenig Wasserstoff bestanden; neue Linien wurden nicht beobachtet; (7) enthielt Neon und Stickstoff, während (8) und (11) vor allem aus Stickstoff bestanden; (5), (6) und (7) wurden vereinigt und fraktioniert; (14) wurde bei — 205° abgesaugt, (15) bei — 190°, (16) und (17) bei 18° und (18) bei 236°. Auch (8), (9) und (10) wurden vereinigt und in ähnlicher Weise in die Fraktionen (19), (20) und (21) zerlegt. (19) gab das Stickstoffspektrum, (14) und (15) bestanden aus Neon und Helium, (16) und (17) enthielten ausser diesen beiden noch Wasserstoff, während (18) mehr Stickstoff als Neon enthielt. Die Anteile (14), (15), (16) und (17) wurden daher auf Wasserstoff analysiert, während die übrigen Fraktionen so, wie es aus der Tabelle zu erkennen ist, auf Helium und Neon aufgearbeitet wurden; von diesen wurden 25 ccm erhalten. Die Gase wurden einzeln abgemessen, mit Sauerstoff verpufft und der Sauerstoffüberschuss dann mit Phosphor entfernt. Die Volumenverminderung ergibt den vorhandenen Wasserstoff. Die Gase wurden nach der von **Ramsay**[1]) beschriebenen Methode abgemessen.

Volumen von (14)	1·256 ccm	Volumen von (15)	1·995 ccm
„ nach dem Verpuffen	1·260 „	„ nach dem Verpuffen	2·001 „
„ des Wasserstoffs	$\frac{1}{\infty}$	„ des Wasserstoffs	$\frac{1}{\infty}$

N. B. die geringe Volumenzunahme bedeutet einen kleinen Messungsfehler von etwa 1 auf 400.

[1]) Proc. Roy. Soc. A. **76**, 113.

Volumen von (16)	11·615 ccm	Volumen von (17)	6·507 ccm
„ nach dem Verpuffen	11·420 „	„ nach dem Verpuffen	5·924 „
„ des Wasserstoffs	0·195 „	„ des Wasserstoffs	0·583 „

Gesamtvolumen des Wasserstoffs 0·778 ccm.

Die Spektra von (14), (15), (16) und (17) wurden sehr sorgfältig mit dem Spektrum einer Neon- und Heliumröhre verglichen; sie stimmten mit diesen durchaus überein; es konnten keine neuen Linien entdeckt werden; dies beweist auch, dass die Volumenabnahmen nicht der Anwesenheit von Kohlenoxyd zugeschrieben werden konnten, das vielleicht aus der Holzkohle entstanden war. Kohlenwasserstoffe, die etwa in der Luft vorhanden gewesen waren, wären durch die Holzkohle entfernt worden.

Um zu prüfen, wie sicher diese Methode, eine kleine Menge Wasserstoff aus Luft abzuscheiden, arbeitet, wurde eine parallele Reihe von Fraktionierungen mit etwa 60 Litern Luft ausgeführt, denen 5,6 ccm Wasserstoff (bis auf 0,1 ccm genau gemessen) zugeführt worden waren. Mit der Holzkohle wurden schliesslich drei Anteile erhalten: (1) bei — 205°, (2) und (3) bei — 190°. Eine wie vorher ausgeführte Analyse ergab folgendes:

1.	4·602 ccm	lieferten	0·170 ccm	Wasserstoff	(3·7 %).
2.	13·005 „	„	0·702 „	„	(5·4 %).
3.	29·295 „	„	1·585 „	„	(5·4 %).

Gesamtvolumen des Wasserstoffs 2·457 ccm.

Es wurde also nur etwa die Hälfte des zugesetzten Wasserstoffs wiedererhalten. Die wahrscheinlichste Quelle von Verlusten dürfte die Fraktionierung des verflüssigten Gases sein, denn selbst das Durchströmen von Luftblasen reicht, scheint es, nicht aus, den Wasserstoff ganz auszutreiben. Dewar[1]) hat ferner festgestellt, dass Wasserstoff in flüssiger Luft stark löslich ist; es könnte daher schon etwas Wasserstoff bei der ersten Kondensierung mit der Verflüssigungsmaschine verloren gegangen sein. Es ist bemerkenswert, dass die von der Holzkohle bei — 205° abgesaugte Fraktion weniger Wasserstoff enthält als die, welche bei — 190° abgepumpt werden kann; die Adsorption des Wasserstoffs scheint also von der gleichen Grössenordnung zu sein wie die des Neons.

Das Gesamtvolumen des aus der Luft erhaltenen Wasserstoffs betrug 0,778 ccm und das Gesamtvolumen des Neons und Heliums zusammen 46 ccm. Wenn man nach der Schätzung von Ramsay[2]) und Dewar[3])

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit.

auf 60000 Volumina Luft 1 Volumen Neon und Helium zusammengenommen, rechnet, so ergibt sich, dass 2760000 ccm Luft 46 ccm Neon plus Helium und 0,778 ccm Wasserstoff enthalten; es bergen also 3550000 ccm Luft 1 ccm Wasserstoff. Die Zahl kann zur Korrektur für Verluste mit einem Faktor multipliziert werden, den man zunächst gleich dem Verhältnis 2,5/5,6 setzen kann, auf Grund der Versuche, die mit Luft unter Wasserstoffzusatz ausgeführt wurden. Die korrigierte Schätzung ist also 1 ccm Wasserstoff auf 1583600 ccm Luft oder ein Volumen Wasserstoff auf ungefähr anderthalb Millionen Volumina Luft.

Vergleicht man hiermit das gesamte Luftvolumen, mit dem man es anfangs zu tun hatte, so ist klar, dass die Ausgangsverflüssigung nur sehr wenig genützt hat, was die Konzentrierung der leichtesten Anteile anbetrifft; es ist zweifellos besser, den Wasserstoff auf die wirklich erhaltene Menge von Neon und Helium zu berechnen als auf das ursprüngliche Luftvolumen.

Nach diesen Ergebnissen hat es den Anschein, als ob der Gehalt der Atmosphäre an freiem Wasserstoff äusserst klein ist, — in der Tat so klein, dass eine genaue Schätzung sehr schwierig ist; wir dürfen daher an unsern Ergebnissen nur auf die Grössenordnung des Wasserstoffgehalts schliessen, nicht auf seinen genauen Wert.

Zum Schluss möchte ich Sir William Ramsay, der diese Untersuchung angeregt hat und ihrem Fortschritt stets mit dem grössten Interesse gefolgt ist, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Über den Temperaturgang des Leitvermögens einer Lösung.

Von

Friedr. Kohlrausch.

In der vor kurzem erschienenen Abhandlung der Herren Jones, Bingham und Mc Master findet sich eine kleine historische Bemerkung, die ich nicht unwidersprochen lassen möchte. Die Herren schreiben[1]: „. . . dass die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Temperatur nicht linear sein kann, wie Kohlrausch es angenommen hatte“.

Eine solche Annahme habe ich mir nie zu Schulden kommen lassen. Von vornherein, und zwar schon im Jahre 1874, wurde in den Beobachtungen von Grotrian und mir, den ersten, welche einwurfsfreie Angaben über den Gang des Leitvermögens von Lösungen mit der Temperatur enthielten[2], diesem Gange, den ich seiner Grösse entsprechend immer für ein fundamentales Zubehör zur Kenntnis des Gebiets gehalten habe, die ihm gebührende Aufmerksamkeit zugewendet und gleich anfangs ein im allgemeinen ungleichmässiges, beschleunigtes oder, wenn auch minder häufig, verzögertes Wachstum festgestellt.

Bald darauf wurden Fälle mitgeteilt, in denen sich der Gang hervorragend ungleichförmig erweist, z. B. für stärkere Schwefelsäurelösungen, deren Hydratzustände sich auch durch die Grösse dieser Ungleichförmigkeit bemerklich machen, und wo für H_2SO_4 der Gradient um 100° etwa das Siebenfache des Gradienten um 0° beträgt[3]. Etwas später wurde gezeigt, dass der Anstieg in einer starken $NaOH$-Lösung noch stärker beschleunigt ist; ferner, dass er umgekehrt bei $KHSO_4$ stark verzögert verläuft, und dass der Temperaturkoeffizient hier schon um 50° einen sehr kleinen Wert erreicht[4].

[1] Diese Zeitschr. **57**, 314 (1906). — Der Druckfehler „Kohlrausch“ anstatt jedenfalls „Kahlbaum“, als Hersteller besten Propylalkohols, in einer frühern Abhandlung von Jones, Lindsay und Carroll (**56**, 131) darf hier wohl mit berichtigt werden.

[2] Grotrian, Pogg. Ann. **151**, 387 (1874); Kohlrausch und Grotrian, Gött. Nachr. **1874**, 405; Pogg. Ann. **154**, 1 (1875).

[3] Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 249 (1876).

[4] Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 25 (1879), und Taf. II, Fig. 4.

Ich darf bei dieser Gelegenheit noch nach einer andern Richtung auf einen Fall hinweisen, in welchem damals der Gang besonders eingehend untersucht und als Kriterium für die Beschaffenheit einer Lösung verwertet wurde, nämlich bei dem Natriumsulfat, zur Beantwortung der öfters aufgeworfenen Frage, ob dessen Lösung um die Temperatur (34°) der „maximalen Löslichkeit" des Salzes ungewöhnliche Änderungen aufweist. Das Ergebnis, ausgedrückt in den Worten (loc. cit. S. 28): „wir haben also einen Einfluss des Kristallwassers auf das Leitungsvermögen nicht konstatieren können", war wohl der erste Ausspruch der Tatsache[1]), dass an den Übergangspunkten zwischen den Gebieten, in denen Kristalle von verschiedenem Wassergehalt den normalen — d. h., nach Ostwalds späterer Klarstellung, den wenigst löslichen — Bodenkörper bilden, keine Unstetigkeiten in der Beschaffenheit der Lösung auftreten.

Alle diese Beobachtungen liegen mindestens um ein Jahrzehnt früher, als anderweitige nennenswerte Untersuchungen über Leitvermögen und Temperatur[2]).

In dem, freilich nur äusserlichen Zusammenhange mit dem vorigen, dass von einem Temperaturgange gehandelt wird, möchte ich noch Bezug nehmen auf die Abhandlung der Herren Richards, Lawrence, Henderson und Forbes[3]) „über die Elimination von thermometrischer Nachwirkung" usw. Hier wird als eine „neue Methode", um in einer sich allmählich ändernden Temperatur die Trägheit eines Thermometers zu berücksichtigen, die empirische Ermittlung des Zurückbleibens des Thermometers in der betreffenden Umgebung beschrieben. Die Herren Jaeger und v. Steinwehr[4]) haben schon darauf hingewiesen, dass sie die Trägheit des Thermometers bereits früher in ähnlicher Weise behandelt haben. Letzteres ist indessen z. B. schon vor 36 Jahren in einer von mir mit F. E. Loomis ausgeführten Arbeit[5]) geschehen.

[1]) Vgl. auch Meyerhoffer und Ostwald, Diese Zeitschr. **42**, 501 ff. (1903).

[2]) Ausgenommen die, umgekehrt früher liegenden Beobachtungen von Beetz an Zinksulfat (Pogg. Ann. **117**, 1, 1862), wo jedoch das Verfahren für eine eingehende Ermittlung des Temperaturganges nicht genau genug war.

[3]) Diese Zeitschr. **52**, 551 (1905).

[4]) Diese Zeitschr. **54**, 428 (1906).

[5]) Pogg. Ann. **141**, 487 (1870).

Marburg, März 1907.

Bücherschau.

Elementares Lehrbuch der Physik nach den neuesten Anschauungen für höhere Schulen und zum Selbstunterricht von L. Dressel. Dritte vermehrte und umgearbeitete Auflage. XV + 1003 S. Freiburg i. B., Herdersche Verlagshandlung 1905. Preis M. 16.—.

Über die allgemeine Beschaffenheit dieses tüchtigen Werkes ist bei Gelegenheit der frühern Auflagen berichtet worden. In der vorliegenden macht sich weiterhin das andauernde Bestreben des Verfassers geltend, auf eigenem Wege möglichst zu Klarheit und Zusammenhang vorzudringen.

Wie immer sind die einleitenden Kapitel die schwierigsten und zweifelhaftesten. Die Physik wird als die Lehre von den allen Körpern gemeinsamen Zustandsänderungen definiert. Gehört die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes nicht in die Physik, da sie doch nur an sehr wenigen Körpern beobachtet werden kann? Hier hilft nichts, als ein energischer Schritt in die Energetik: Physik ist die Lehre von den Eigenschaften und Umwandlungen der Energien. Dass vermöge dieser Definition die Chemie der Physik einverleibt wird, spricht nur für die Definition, nicht gegen sie; die Gründe darf ich mir wohl an dieser Stelle schenken. *W. O.*

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. Zehnte Auflage von L. Pfaundler. Erster Band, zweite Abteilung, Akustik von L. Pfaundler. S. 545 bis 801. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. Preis M. 3.50.

Nach der ausführlichen Anzeige des ersten Teiles dieser Neuauflage (**56**, 255) wird jetzt die Nachricht genügen, dass der Schluss des ersten Bandes, die Akustik enthaltend, nach kürzester Frist erschienen ist. Auch die Ausgabe der übrigen Bände steht in baldiger Aussicht. *W. O.*

O. D. Chwolson, Traité de physique, traduit par E. Davaux, suivie de notes de E. Cosserat et F. Cosserat. Tome I, 1. et 2. fasc. VIII + 589 p. — Tome II, 1. et 2. fasc. VII + 431 p. Paris, A. Hermann 1906.

Den Lesern dieser Zeitschrift ist dies brauchbare und moderne Lehrbuch bereits aus den Anzeigen der verschiedenen Bände der deutschen Ausgabe bekannt. So wird es genügen, auf die vorliegende vermehrte französische Übersetzung zu verweisen, welche ein Zeugnis dafür ablegt, dass die Vorzüge des Werkes in weiten Kreisen gewürdigt werden.

Zum Bd. 1 ist zu bemerken, dass das Kapitel über Gase unter hohem Druck von Prof. Amagat, einem der besten Kenner des Gebietes, bearbeitet worden ist.

W. O.

Jahrbuch der Elektrochemie und angewandten physikalischen Chemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1904 unter Mitwirkung vieler Fachgenossen von H. Danneel. 11. Jahrgang. XII + 937 S. Halle a./S., W. Knapp 1906. Preis M. 28.—.

Die gelegentlich früherer Besprechungen vorausgesehene Ausdehnung des Jahresberichts auf das ganze Gebiet der physikalischen Chemie (denn die angewandte schliesst notwendig die wissenschaftliche ein) hat sich in dem vorliegenden Bande des wertvollen Werkes noch weitergehend vollzogen, dessen erneute Empfehlung wohl überflüssig ist. *W. O.*

Über die Teilbarkeit der Materie. Akademische Antrittsvorlesung von J. Kunz. 56 S. Zürich-Oberstrass, E. Speidel 1905. Preis M. 1.—.

Der Verfasser hat eine sachgemässe und gut lesbare Darstellung der neuesten Fortschritte in der durch den Titel bezeichneten Richtung gegeben. Es handelt sich um Ultramikroskopie, Spektroskopie, elektrolytische Dissociation, Elektronen. *W. O.*

Les quantités élémentaires d'électricité, ions, électrons, corpuscules. Mémoires reunis et publiés par H. Abraham et P. Langevin (Soc. franç. de physique; collection de mémoires relatifs à la physique, 2me série). 2 fascicules. XVI + 512 et 513—1133 p. Paris, Gauthier-Villars 1905.

In diesen beiden Bänden findet sich eine Anzahl von Abhandlungen abgedruckt, welche für die Entwicklung der modernen Anschauungen über die Konstitution mit elektrischer Energie behafteter Gebilde grundlegend gewesen sind. Es finden sich Arbeiten von Abraham, Aitken, Becquerel, Benoist, Bloch, Buisson, Chattock, Coulier, Crookes, Deslandres, Goldstein, Arrhenius, Drude, Elster und Geitel. Ewers, Giese, R. von Helmholtz, Richarz, Hertz, Hittorf, Hurst, Townsend, Kaufmann, Kirkby, Langevin, Larmor, Lenard, Lorentz, McClelland, McClung, Marx, Moreau, Pellat, Porrin, Plücker, Poincaré, Richardson, Riecke, Righi, Rutherford, Sagnae, Curie, Schuster, Simon, Stark, Thomson, Villard, Wiechert, Wiedemann, Ebert, Wien, Wilson, Zeleny. Wo erforderlich, sind die Arbeiten ins Französische übersetzt worden, und das Ganze ist systematisch geordnet. *W. O.*

Maschinenkunde für Chemiker. Ein Lehr- und Handbuch für Studierende und Praktiker von A. v. Ihering (Handbuch der angewandten physikalischen Chemie von G. Bredig, Bd. 3). IX + 396 S. Leipzig, J. A. Barth 1906. Preis M. 14.—.

Die grosse Einseitigkeit der Probleme und Denkmittel, welche die eben vergangene, äusserlich so glänzend erscheinende Periode in der Entwicklung der Chemie gekennzeichnet hat, war naturgemäss auch die Ursache einer entsprechenden Einseitigkeit des chemischen Unterrichts. Insbesondere hatte der Berichterstatter sich seinerzeit vergeblich darum bemüht, an der Lehranstalt, der er angehörte, eine Lehrstelle für Maschinenkunde entstehen zu lassen, die natürlich den Chemikern in erster Linie, daneben aber auch den Physikern zu nützen be-

stimmt war. Andere Universitäten waren schon damals fortgeschrittener gewesen, und inzwischen hat auch die Universität der Reichshauptstadt in dem Verfasser des vorliegenden Werkes einen Fachdozenten für Maschinenkunde erhalten. Es kann vielleicht zur Belebung dieser notwendigen Bewegung dienen, wenn darauf hingewiesen wird, dass in England nicht nur die modernen, neubegründeten Universitäten, wie Liverpool, Manchester usw. technische Abteilungen enthalten, sondern dass sogar im konservativen Cambridge eine blühende Ingenieurabteilung dem Gesamtorganismus als vollberechtigtes Glied einverleibt ist.

Das vorliegende Werk wird dazu helfen, dass ein derartiger Unterricht auch an unsern Universitäten überall zu finden sein wird, wenn auch zunächst nur in der ersten Keimanlage, denn es wird jungen Privatdozenten, die auf gut ziehende Vorlesungsgegenstände aus sind, die Möglichkeit eines Kollegs über Maschinenkunde für Chemiker geben, für welches sie ihren Hörern nunmehr ein gutes Lehrbuch, nämlich das vorliegende nennen können. Dem Herausgeber der wertvollen Sammlung aber gebührt ein besonderer Dank dafür, dass er so bald für die Ausfüllung der vorhandenen Lücke gesorgt hat. Nicht dass es an Spezial-, wie zusammenfassenden Werken aus dem Gebiete fehlte. Ihnen gegenüber aber hat das vorliegende den Vorzug der akademischen Beschaffenheit, indem das Allgemeine überall möglichst betont, und der einzelne Apparat als Ausführungsform des generellen Prinzips dargestellt wird.

Das Buch behandelt nach einer Einleitung zunächst die mechanischen und energetischen Grundlagen und dann in drei grossen Abteilungen die Kraftmaschinen, die Arbeitsmaschinen und die Einrichtungen zur Wärme- und Kälteerzeugung. Die Darstellung ist wissenschaftlich; reiche Zahlenangaben aus der Praxis, Rechenbeispiele und dergleichen machen den Leser mit der Handhabung wirklicher Fälle vertraut.

Der Berichterstatter kann sich allerdings eine Darstellung denken, welche noch grundsätzlicher und demgemäss logisch-rationeller verfährt, doch das gehört an einen andern Ort. *W. O.*

Julius Thomsen, Systematisk gennemforte termokemiske undersogelsers. Numeriske og teoretiske resultater. Kobenhavn, det Kgl. Danske vid. selskabs forlag 1905. XII + 472 S.

Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen. Zahlenwerte und theoretische Ergebnisse von Julius Thomsen. Aut. Übersetzung von J. Traube. XVI + 382 S. Stuttgart, F. Enke 1906. Preis M. 12.—.

Der hochverdiente Erforscher, ja fast Begründer der Thermochemie, hat in dem vorliegenden Bande die experimentellen Ergebnisse seiner Arbeiten, wie sie in den vier Bänden seiner klassischen „Thermochemischen Untersuchungen" ausführlich dargestellt sind, nochmals kurz zusammengefasst, um ihre Benutzung zu erleichtern. Gleichzeitig hat er Gelegenheit genommen, auch seine theoretischen Anschauungen nochmals den Fachgenossen vorzulegen. Letztere haben bisher keine bleibende Statt in der gegenwärtigen Wissenschaft gefunden, namentlich diejenigen, welche sich auf seine Untersuchungen über organische Verbindungen stützen. *W. O.*

Koppe-Husmanns Anfangsgründe der Physik mit Einschluss der mathematischen Geographie und Chemie. 31. Auflage. Bearbeitet von K. Knops. VIII + 604 S. Essen, G. D. Bädeker 1906. Preis M. 6.—.

Über dies in seiner Art recht brauchbare Schulbuch ist mehrfach berichtet worden, so dass für die neue Auflage die Nachricht genügen muss, dass der bisherige Herausgeber Husmann verstorben, und das Buch unter teilweiser Benutzung vorhandenen Manuskripts von K. Knops herausgegeben worden ist. Die traditionelle „Undurchdringlichkeit" findet sich noch in der Einleitung, ebenso die dort ganz überflüssige Atomhypothese. Warum ist doch Machs ausgezeichnete kleine Physik so vollständig aus dem Buchhandel verschwunden? Es hätte wenigstens als dauerndes Vorbild für die andern, bestimmten Schulzwecken genauer angepassten Werke dienen können. *W. O.*

Anregung zum Studium der auf Kapillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhenden Kapillaranalyse von Fr. Goppelsroeder. 239 S. Basel, Helbing & Lichtenhahn 1906. Preis M. 6.—.

Seit einem Menschenalter beschäftigt sich der Verfasser mit der von Schönbein beschriebenen, auf dem Zusammenwirken von Kapillarität und Adsorption beruhenden Erscheinung, dass eine in einem Streifen Papier (oder ähnlichen Materials) aufsteigende Lösung den gelösten Stoff in einem mehr oder weniger niedrigen Gebiete zurücklässt, während das Lösungsmittel weiter ansteigt. Verschiedene Stoffe wandern derart verschieden weit, so dass sie an ihren obern Grenzen auseinander gelegt werden, und man hierauf ein anschauliches Trennungsverfahren gründen kann. In dem vorliegenden Bändchen findet sich in handlicher und kurzer Weise die Hauptsache von den zahllosen Anwendungen und Ergebnissen des Verfahrens zusammengestellt. Das Inhaltsverzeichnis lässt diese Mannigfaltigkeit erkennen; nach einer geschichtlichen und technischen Einleitung wird behandelt: Verhalten der Farbstoffe, Alkaloide, Öle, Naphtha; Anwendung in der anorganischen Chemie; Anwendung zur Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie in der pharmakologischen Chemie; Anwendung in der Physiologie. Die letztere umfasst fast zwei Drittel des Buches und verbreitet sich über die mannigfaltigsten Aufgaben.

Es kann gefragt werden, warum es dem unermüdlichen Verfasser so wenig gelungen ist, dieses sein Lieblingsverfahren trotz vieler daran gesetzter Mühe in in den allgemeinen Gebrauch überzuführen, da es zweifellos sehr empfindlich und meist auch sehr bequem ist. Die Antwort ist vielleicht in der Tatsache zu finden, dass die Bearbeitung der Methode und ihrer Anwendungen im wesentlichen auf dem Standpunkt des Beobachtens und Registrierens stehen geblieben ist. Auch dort, wo sich Versuche einer quantitativen Bearbeitung angedeutet finden, bleibt diese auf der primitivsten Stufe stehen. Irgend ein Versuch einer wenn auch noch so abgekürzten und skelettartigen Theorie der Gesamterscheinung, aus der irgendwelche quantitative Koeffizienten entnommen werden könnten, um die verschiedenen Stoffe zu kennzeichnen, findet sich nicht. Heute aber sind wir auch in der Chemie bereits so gewöhnt oder verwöhnt, dass wir ein Verfahren, um daran zu glauben, nicht ohne entsprechende Theorie, d. h. nicht ohne Klarlegung seiner allgemeinen Verhältnisse benutzen mögen. Man wird also auch in diesem Falle auf einen mathematisch-rationalen Prinzen zu warten haben, der das Dorn-

röschen aus dem Schlafe zu wecken weiss, wobei für den Anfang dieser Apparat sehr simpel sein mag. Den jüngern Mitarbeitern unserer Wissenschaft, denen die Welt gelegentlich all zu erobert vorkommt, wenn sie sich nach noch unberührten Gebieten ihrer Betätigung umschauen, sei dies Neuland für ihre Auszüge empfohlen. *W. O.*

Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren von E. Sedlaczek (Encykl. der Photogr. 54). 159 S. Halle a./S., W. Knapp 1906. Preis M. 4.—.

Unter den viel zu vielen photographischen Schriften nimmt die vorliegende eine sehr vorteilhafte Stellung dadurch ein, dass der Verfasser seinen Gegenstand nicht nur gründlich kennt, sondern ihn auch selbständig nach rationellen wissenschaftlichen Methoden behandelt hat. Die in Frage kommenden Reaktionen sind auch vom allgemeinen Standpunkte sehr interessant und würden eine noch eingehendere Untersuchung nach kinetischen Eigenschaften und Potentialen reichlich lohnen. Für die Praxis ergeben sich aus den mitgeteilten Experimenten wichtige und aufklärende Anhaltspunkte. Die Schrift kann lebhaft empfohlen werden.
W. O.

Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops von E. Weinschenk. Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage. VIII + 147 S. Freiburg, i. B., Herdersche Verlagshandlung 1906. Preis M. 4.—.

Über die vor fünf Jahren erschienene erste Auflage des Werkes ist seinerzeit (**40**, 256) berichtet worden. Es kann also in bezug auf den Zweck und die Anlage des Werkes darauf verwiesen werden. Die neue Ausgabe ist sachgemäss auf den Standpunkt der Gegenwart gebracht worden. *W. O.*

The nucleation of the uncontaminated atmosphere by Carl Barus. 152 S. Washington, D. C. Carnegie Institution 1906.

Es sind die Kondensationserscheinungen untersucht worden, welche in staubfreier Luft bei der Einwirkung von X-Strahlen nach gemessenen Zeiten eintreten. Hierbei hat sich eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit von Erscheinungen ergeben, deren summarische Übersicht am Schlusse allein 20 Seiten umfasst. Es kann somit kein Bericht über die erhaltenen Resultate an dieser Stelle versucht werden, und die an diesen wichtigen und schwierigen Fragen beschäftigten Fachgenossen müssen auf das Werk selbst zurückgehen. *W. O.*

Cours de physique de l'école polytechnique par M. J. Jamin. 3me supplement par M. Bouty. Radiations. — Électricité. — Ionisation. 419 S. Paris, Gauthier-Villars 1906. Preis Fr. 8.—.

Dieses Ergänzungsheft zu dem wohlbekannten Jaminschen Lehrbuch behandelt die in der Überschrift genannten, der neuesten Entwicklung der Wissenschaft angehörigen Gegenstände mit Klarheit in einem der Gesamtanlage des Werkes angemessenen Umfange. Für die Leser dieser Zeitschrift ist besonders interessant, dass im dritten Teile eine sachgemässe kurze Darstellung der Theorie der elektrolytischen Dissociation mit ihren zahlreichen Folgen gegeben ist. Enthält sie auch für uns nichts Neues, so ist sie doch wertvoll als ein weiteres Zeichen dafür, dass die seinerzeit so heftig bestrittenen Anschauungen nunmehr auch bei unsern Nachbarn lehrbuchfähig geworden sind. *W. O.*

Über die Vorgeschichte und die Anfänge der Chemie. Eine Einleitung in die Geschichte der Chemie des Altertums von F. Strunz. 69 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1906. Preis M. 2.—.

Das Schriftchen liest sich wie ein erstes und zweites Kapitel aus einer allgemeinen Darstellung der Geschichte der Chemie und bringt die bekannten Materialien in lebhafter Darstellung, die ersichtlich nach möglichst allgemeiner und weiter Auffassung strebt. Vermisst hat der Berichterstatter ein wenig die geschichtliche Erörterung des Begriffes Stoff oder chemisches Individuum als verschieden von Lösungen und Gemengen. Es ist zweifellos, dass im Altertum von einer Klarheit über diese Verschiedenheiten nicht die Rede sein kann; anderseits beweisen bereits die Namen, dass Stoffe als verschieden erkannt und anerkannt wurden. Vielleicht findet der Verfasser, der sich die Geschichte der Chemie zu seiner Hauptaufgabe gemacht zu haben scheint, es der Mühe wert, die Entwicklung dieses fundamentalen Begriffs an der Hand der primären Quellen zu erforschen und klarzulegen. *W. O.*

Grundbegriffe und Grundgleichungen der mathematischen Physik von V. Fischer. VIII + 108 S. Leipzig, J. A. Barth 1906. Preis M. 4.50.

Der Verfasser hat in dieser Schrift unternommen, die schon oft bemerkte und auch verwertete formale Übereinstimmung der mathematischen Gleichungen für physikalisch anscheinend sehr verschiedenartige Vorgänge in ganz allgemeiner Weise zu formulieren und an einzelnen Beispielen das Verfahren der entsprechenden Spezialisierung zu zeigen. Der Berichterstatter ist nicht in der Lage, zu bestimmen, wieweit dies weitgreifende Unternehmen gelungen ist, und muss sich begnügen, auf das Buch und seine Absichten hinzuweisen. *W. O.*

Premier congrès international pour l'étude de la radiologie et de l'ionisation tenu à Liège du 12. au 14. septembre 1905. Comptes rendus. XXIX + 570 p. Paris, Dunod & Pinat 1906.

Der stattliche Band enthält die ausführlichen Sitzungsberichte mit Einschluss der Vorträge und Diskussionen. Es findet sich ein ungemein reiches und mannigfaltiges Material hier gesammelt, und eine Durchsicht des Inhaltsverzeichnisses lässt erkennen, welche erstaunliche Vielseitigkeit dieses junge Wissensgebiet bereits angenommen hat. Besonders kennzeichnend für unsere Zeit ist die Schnelligkeit, mit welcher neben den rein wissenschaftlichen Untersuchungen in mannigfaltigen Anwendungen der neuen Erscheinungen auf praktische Fragen aller Art sich entwickelt haben. *W. O.*

Zur Klarstellung der Begriffe Masse, Gewicht, Schwere und Kraft von O. Linders. 22 S. Leipzig, Jäh & Schunke 1905. Preis M. 1.—.

Der Berichterstatter kann die in diesem Schriftchen dargelegte Auffassung (die von der üblichen gleichfalls abweicht) nicht teilen und kann dessen Kenntnisnahme daher nur denen empfehlen, welche sich selbständig urteilend mit der Frage befassen, nicht aber den lernenden Anfängern. Zu einer polemischen Auseinandersetzung ist hier natürlich nicht der Ort. *W. O.*

J. J. Thomson. Elektrizitätsdurchgang in Gasen. Deutsche autorisierte Ausgabe, unter Mitwirkung des Autors besorgt und ergänzt von E. Marx. VI + 587 S. Leipzig, B. G. Teubner 1905—1906. Preis M. 18.—.

Diese deutsche Ausgabe des wohlbekannten Werkes wird nicht nur allen denen willkommen sein, welchen die englische Sprache Schwierigkeiten macht, sondern sie hat auch noch insofern einen Vorzug vor dem Original, als sie einige nicht unwesentliche Ergänzungen, entsprechend den inzwischen gemachten Fortschritten enthält. Dass die Übersetzung sachgemäss ist, wird durch den Namen des Herausgebers, der sich bekanntlich selbst erfolgreich an der Entwicklung des Gebietes beteiligt hat, gewährleistet. *W. O.*

Vorlesungen über theoretische Spektroskopie von A. Garbosso. VIII + 256 S. Leipzig, J. A. Barth 1906. Preis M. 7.—.

Der Titel spricht den Inhalt des Buches genau aus; es handelt sich um die mathematische Darstellung der verschiedenen Theorien, welche für die Lichterscheinungen strahlender Gase aufgestellt worden sind. Es zerfällt in vier Abschnitte: eine Einleitung und darauf die Darstellung der mechanischen, der elektromagnetischen und der elektrostatischen Theorie; die zweite nimmt naturgemäss bei weitem den grössten Raum ein. Zu einem nahen Vergleich mit der Erfahrung scheinen die Theorien noch nicht geführt zu haben; Seite 177 wird ausdrücklich betont, dass die Ableitung der feinern Struktur der Atome aus der Betrachtung der charakteristischen Spektren als eine aussichtslose Aufgabe zu bezeichnen sei, da das Problem immer unbestimmt ist und mindestens eine einfache Unendlichkeit von Lösungen zulässt. *W. O.*

Die Elektrolyse geschmolzener Salze von R. Lorenz. Erster Teil: Verbindungen und Elemente. VIII + 217 S. — Zweiter Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen; das Leitvermögen. XV + 257 S. — Dritter Teil: Elektromotorische Kräfte. XVIII + 322 S. (Monographien über angewandte Elektrochemie. XX, XXI und XXII). Halle a./S., W. Knapp 1905—1906. Preis M. 8.— + 8.— + 10.—.

Den Fachgenossen sind seit einem Dezennium die Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrolyse geschmolzener Salze bekannt, mit denen der Verfasser und seine jungen Mitarbeiter die Wissenschaft bereichert haben. Das vorliegende ausführliche Werk stellt nicht nur diese Ergebnisse im Zusammenhange dar, sondern es ist auch die ältere Literatur in die Darstellung hineingearbeitet, so dass es sich um eine vollständige Geschichts- und Sachdarstellung des ganzen Gebietes handelt. Bei dem noch bestehenden Missverhältnis zwischen grundsätzlicher und rationeller Aufklärung und praktischer wie theoretischer Bedeutung dieses Kapitels der Elektrochemie wird man dem Verfasser für seine fleissige und vielseitige Arbeit besonders dankbar sein. *W. O.*

Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1906. Unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von J. M. Eder. 20. Jahrgang. VIII + 691 S. Halle a./S.; W. Knapp 1906. Preis M. 8.—.

Mit unerschütterlicher Pünktlichkeit stellt sich der wohlbekannte und unentbehrliche Jahresbericht ein. Der davon unabhängige Originalteil enthält eine ganze Anzahl interessanter Abhandlungen.

Da der vorliegende 20. Band eine Art Abschluss und Jubiläum gestattet, so kann vielleicht mit dem 21. Bande eine wünschenswerte Neueinrichtung ausgeführt werden, die bei dem zunehmenden Umfange des Jahrbuchs ohnehin sich aufdrängt, nämlich die vollständige Abtrennung des Abhandlungenteils vom Jahresbericht nach Seitenzahlen und Einband. Beide Teile bedingen eine ganz verschiedenartige Benutzung; während der erste vielfach zeitlich-vergänglich sich erweist, ist der zweite für den dauernden Gebrauch bestimmt. Bei der beständigen Raumnot, in der sich heute jeder Besitzer einer wissenschaftlichen Bibliothek befindet, ist jede Erleichterung willkommen, also auch diese.

W. O.

Handbuch der anorganischen Chemie von R. Abegg. Dritter Band, erste Abteilung. X + 466 S. Leipzig, S. Hirzel 1906. Preis M. 17.—.

Der Band enthält die Elemente der dritten Gruppe, nämlich Bor, Aluminium und die seltenen Erden, nebst Gallium, Indium und Thallium. Die Atomgewichte sind wiederum von B. Brauner bearbeitet, der mancherlei eigene Bestimmungen, die noch nicht ausführlich bekannt gegeben sind, dabei verwendet hat. Die Mitarbeiter sind so zahlreich, dass sie einzeln hier nicht genannt werden können.

Dieser zweite Teil des gross angelegten Werkes erfüllt durchaus die Erwartungen, welche durch den ersten angeregt waren. Man darf schon jetzt sicher sein, dass der verdiente Herausgeber ein Werk schaffen wird, das nicht nur allen ähnlichen in deutscher Sprache in modernem Geiste und wissenschaftlicher Kritik überlegen sein wird, sondern auch, dass dieses Handbuch die führende Stellung in der Weltliteratur einzunehmen und zu behaupten bestimmt ist. *W. O.*

Abhandlungen zur Didaktik und Philosophie der Naturwissenschaft. Herausgegeben von F. Noske, A. Höfler und E. Grimsehl. Heft 5: **Strahlengang und Vergrösserung in optischen Instrumenten** von H. Keferstein. 42 S. Berlin, J. Springer 1905. Preis M. 1.60.

Diese Abhandlungen sind zwanglose Beihefte der Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht und nehmen in ebenso zwangloser Folge sehr verschiedenartige Abhandlungen auf, die nach Inhalt und namentlich Umfang nicht in den Rahmen der Zeitschrift passen wollen. Das vorliegende Heft ist ein sehr schätzbarer Beitrag zu der Sammlung. Es enthält eine elementare Darstellung der modernen, auf Abbes Grundgedanken beruhenden Theorie der optischen Abbildung, für welche es zwar sachgemässe ausführliche Darstellungen in den Handbüchern der Physik gibt, die aber noch keinerlei Aufnahme in die Schulbücher gefunden hat. Der Verfasser ist mit Recht der Ansicht, dass dies Versäumnis je früher je besser gut gemacht werden soll, und entwickelt dabei sehr beachtenswerte Ansichten über das Verhältnis der mathematischen Physik zur experimentellen. *W. O.*

Was ist Elektrizität? Versuch einer anschaulichen Beschreibung der elektrischen Kräfte von H. Fricke. 46 S. Wolfenbüttel, Heckners Verlag 1906. Preis M. 2.—.

Dies Schriftchen macht einen durchaus laienhaften Eindruck und lässt deutlich die Gefahren erkennen, welche das Bestreben nach „Veranschaulichung" der Tatsachen mit sich bringt. *W. O.*

Das Bd. 58, S. 117 besprochene Buch von A. Smith ist auch im Verlage von Geo. Bell and Son, London, erschienen.

Am 19. März 1907 verschied, 80 Jahre alt,

MARCELLIN BERTHELOT

Auf fast allen Gebieten der Chemie tätig, hat er als Geschichtsforscher und Philosoph über ihre Grenzen hinaus gewirkt. Seine experimentellen Forschungen in der chemischen Dynamik und der Thermochemie haben grundlegende Beschaffenheit.

Druckfehlerberichtigung.

Bd. 57, S. 702. In Fig. 2 muss die ausgezogene Linie *A—D* ein kurzes Stück über *D* hinaus in der Richtung nach *C* verlängert werden.

S. 704, Zeile 12 von oben, liess: Fig. 3 statt Fig. 2.

S. 751 (Autorenregister), Zeile 5 von unten, liess: A. Smith u. C. M. Carson statt: — und C. M. Carson.

Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten Lösungen.

Von

Hans Jahn † [1]).

(Untersuchungen aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

Salzsäure

(bearbeitet von den Herren P. Joachim und E. Wolff).

Da die Resultate der ältern Messungen von P. Bogdan[2]) durch die spätern Versuche von Noyes und Sammet[3]) in Zweifel gezogen wurden, so erschien eine Neubestimmung der Überführungszahl des Wasserstoffs in verdünnter Salzsäure als wünschenswert. Über die Apparate und die zur Verwendung kommenden analytischen Methoden ist in der angeführten ersten Mitteilung alles nötige gesagt. Ich nehme in der vorliegenden Mitteilung von der Darlegung des gesamten analytischen Materials Abstand und begnüge mich mit der Bemerkung, dass die Analysen nie um mehr als 0·1 bis 0·2 % des Wertes untereinander differierten. Ebenso wurde jeder Versuch, bei dem die Zusammensetzung der mittlern neutralen Schicht um mehr als 0·1 % von der Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung abwich, als misslungen verworfen.

Es ergab sich bei den neuern Messungen, das die Bogdansche Zahl (0·826) in der Tat ein wenig zu niedrig ausgefallen war, und dass die Angaben von Noyes und Sammet die richtige Überführungszahl des Wasserstoffs in verdünnten Salzsäurelösungen geben.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

V das in Litern gemessene Volumen der Lösung, welches ein g-Molekulargewicht des jeweiligen Elektrolyten gelöst enthält,

w_k die Überführungszahl des Kations.

---

1) Die vorliegende Abhandlung fand sich als druckfertiges Manuskript unter den nachgelassenen Papieren meines am 7. August v. J. verstorbenen Kollegen und Freundes H. Jahn vor. W. Nernst.

2) Diese Zeitschr. **37**, 673 (1901).

3) Diese Zeitschr. **43**, 49 (1903).

Versuche bei 18°.

V	w_k	Mittel	*V*	w_k	Mittel
31·13	0·836		89·57	0·835	
	0·835			0·833	
	0·833			0·829	0·832
	0·834	**0·835**	121·1	0·835	
60·22	0·831			0·834	
	0·835			0·832	0·834
	0·833	**0·833**	151·4	0·834	
				0·831	0·833
	Mittel:	**0·833**			

Die Resultate dieser neuern Messungen stimmen also mit dem von Noyes und Sammet erhaltenen Wert (0·833) vollkommen überein.

Versuche bei 0°.

V	w_k	Mittel	*V*	w_k	Mittel
8·32	0·835		94·02	0·849	
	0·833			0·847	
	0·831	**0·833**		0·846	0·847
15·63	0·837		127·14	0·844	
	0·840			0·848	
	0·840	**0·839**		0·843	0·845
31·46	0·839		157·42	0·846	
	0·841			0·850	
	0·839	**0·840**		0·848	0·848
62·54	0·844				
	0·844				
	0·846	**0·845**			

Versuche bei 30°.

V	w_k	Mittel	*V*	w_k	Mittel
8·55	0·815		97·60	0·819	
	0·815			0·819	
	0·813	**0·814**		0·813	0·817
15·82	0·821		129·16	0·815	
	0·818			0·820	
	0·820	**0·820**		0·818	0·818
33·86	0·815		162·73	0·812	
	0·821			0·816	
	0·821	**0·819**		0·816	0·815
60·18	0·819				
	0·818				
	0·816	**0·818**			

Die Überführungszahl des Wasserstoffs in verdünnter Salzsäure ist also, worauf schon W. Bein[1]) hingewiesen hat, mit der Temperatur

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 1 (1898).

ziemlich stark veränderlich. Noyes und Sammet erhielten für eine etwa $^1/_{30}$-norm. Salzsäurelösung bei 30°:

$$w_k = 0{\cdot}823,$$

was mit dem oben angegebenen Wert (0·819) gut übereinstimmt. Bei 0° bedarf es einer etwas grössern Verdünnung, um den von der Konzentration unabhängigen Grenzwert der Überführungszahl zu erreichen. Die Überführungszahl des Wasserstoffs sinkt mit steigender Temperatur, nähert sich also dem Werte 0·5.

Natriumchlorid

(bearbeitet von Herrn H. Schulz).

Versuche bei 0°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
8·48	0·386		87·7	0·386	
	0·384			0·388	
	0·385	**0·385**		0·387	**0·387**
13·68	0·385		116·59	0·388	
	0·387			0·389	
	0·386	**0·386**		0·388	**0·388**
29·57	0·387		148·56	0·389	
	0·387			0·388	
	0·388	**0·387**		0·388	**0·388**
59·69	0·387				
	0·387				
	0·387	**0·387**			

Versuche bei 18°.

V	w_k	Mittel
8·48	0·394	
	0·396	
	0·395	**0·395**
13·73	0·395	
	0·395	
	0·394	**0·395**

Es handelte sich bei den beiden zuletzt besprochenen Versuchen nur um eine Kontrolle der ältern Angaben von Bogdan. Derselbe hatte in den Verdünnungen $V = 28$ bis $V = 116$ für die Überführungszahl den Wert:

$$w_k = 0{\cdot}396$$

gefunden, womit die beiden obigen Werte vollkommen übereinstimmen.

Versuche bei 30°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
8·40	0·402		95·43	0·405	
	0·404			0·403	
	0·403	**0·403**		0·404	0·404
15·85	0·403		115·56	0·404	
	0·404			0·405	
	0·404	**0·404**		0·405	0·405
32·81	0·403		144·94	0·405	
	0·403			0·405	
	0·404	**0·403**		0·405	0·405
61·73	0·404				
	0·404				
	0·403	**0·404**			

Auch hier nähert sich die Überführungszahl des Kations mit steigender Temperatur dem Werte 0·5. W. Bein, der noch bei sehr viel höhern Temperaturen (bis zu 96°) gemessen hat, fand, dass die Überführungszahl des Natriums bis zu dem Werte:

$$w_k = 0{\cdot}453$$

ansteigt.

Ammoniumchlorid

(bearbeitet von den Herren H. Schulz und Jul. A. Hertz).

Versuche bei 0°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
29·4	0·486		89·2	0·490	
	0·488			0·489	
	0·487	**0·487**		0·491	0·490
60·5	0·490		120·0	0·490	
	0·486			0·490	
	0·490	**0·489**		0·491	0·490

Versuche bei 18°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
29·43	0·490		88·67	0·492	
	0·490			0·491	
	0·491	**0·490**		0·492	0·492
59·69	0·491		119·14	0·492	
	0·490			0·493	
	0·491	**0·491**		0·493	0·493

Versuche bei 30°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
29·51	0·495		87·74	0·495	
	0·494			0·495	
	0·494	**0·494**		0·496	**0·495**
59·42	0·495		120·39	0·496	
	0·495			0·496	
	0·495	**0·495**		0·496	**0·496**

Hittorf erhielt bei 10° den Wert:

$$w_k = 0{\cdot}486,$$

W. Bein bei 18°:

$$w_k = 0{\cdot}499$$

und bei 22°:

$$w_k = 0{\cdot}487.$$

Die letztere Zahl dürfte wohl etwas zu klein sein, denn nach den obigen Daten ändert sich die Überführungszahl des Ammoniums mit der Temperatur fast gar nicht, was zu erwarten war, da der Wert derselben dem Grenzwert 0·5 sehr nahe liegt.

Kaliumchlorid

(bearbeitet von Herrn Jul. A. Hertz).

Versuche bei 0°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
4·95	0·492		60·0	0·491	
	0·491			0·493	
	0·491	**0·491**		0·494	**0·493**
10·06	0·489		90·0	0·496	
	0·491			0·492	
	0·493	**0·491**		0·493	**0·494**
19·9	0·493		120·0	0·494	
	0·492			0·495	
	0·489	**0·491**		0·494	**0·494**
30·0	0·492		150·0	0·495	
	0·489			0·496	
	0·492	**0·491**		0·495	**0·495**

Versuche bei 18°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
5·0	0·498		22·6	0·496	
	0·496			0·492	
	0·491	**0·494**		0·492	**0·493**
10·0	0·494				
	0·496				
	0·495	**0·495**			

An diese Versuche schliessen sich die Messungen von Bogdan an, der für die Verdünnungen $V = 30$ bis $V = 120$ die Überführungszahl:

$$w_k = 0{\cdot}497$$

gefunden hat.

Versuche bei 30°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
5·0	0·497		59·9	0·498	
	0·494			0·500	
	0·496	**0·496**		0·499	**0·499**
10·0	0·497		90·6	0·499	
	0·498			0·499	
	0·500	**0·498**		0·500	**0·499**
19·8	0·496		120·0	0·498	
	0·498			0·499	
	0·498	**0·498**		0·497	**0·498**
30·6	0·500		148·0	0·499	
	0·498			0·497	
	0·499	**0·499**		0·498	**0·498**

Die Änderung der Überführungszahl des Kaliums mit der Temperatur ist also eine minimale, verläuft aber deutlich in dem Sinne, dass sich die Überführungszahl mit steigender Temperatur dem Werte 0·5 nähert.

Silbernitrat

(bearbeitet von Herrn E. Berliner).

Versuche bei 30°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
2·01	0·482		30·3	0·484	
	0·480			0·479	
	0·480	**0·481**		0·484	**0·482**
4·02	0·479		60·7	0·479	
	0·481			0·480	
	0·487	**0·485**		0·486	**0·482**
8·09	0·475		91·0	0·479	
	0·476			0·482	
	0·488	**0·480**		0·483	**0·482**
14·75	0·473		120·6	0·478	
	0·478			0·480	
	0·473	**0·475**		0·484	**0·481**

V	w_k	Mittel
151·8	0·486	
	0·478	
	0·479	**0·482**

Bei 18⁰ fand Herr Berliner im Mittel seiner sämtlichen Versuche:

$$w_k = 0{\cdot}471$$

in guter Übereinstimmung mit Hittorf (0·474), Loeb und Nernst (0·472), sowie W. Bein (0·475). Der Einfluss der Temperatur auf die Überführungszahl des Silbers ist, wie schon W. Bein hervorgehoben hat, ein geringfügiger. Wenn nun auch die Resultate der vorstehenden Messungen etwas stärker schwanken als gewöhnlich, da die Superoxydbildung an der Anode sehr störte, so kann doch wohl ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die Überführungszahl konstatiert werden, und zwar wieder in dem Sinne, dass sich die letztere mit steigender Temperatur dem Werte 0·5 nähert.

Baryumchlorid

(bearbeitet von Herrn E. Wolff).

Für dieses Salz wurde aus den Ergebnissen der Analysen die Überführungszahl des Anions berechnet, da es wegen der Stufendissociation namentlich für die konzentriertern Lösungen nicht ganz sicher ist, mit welchem Kation man es zu tun hat.

Versuche bei 0°.

V	w_a	Mittel	V	w_a	Mittel
60·56	0·573		239·5	0·563	
	0·571			0·563	
	0·574	**0·573**		0·562	**0·563**
118·53	0·564		295·4	0·564	
	0·567			0·560	
	0·566	**0·566**		0·562	**0·562**
179·5	0·563				
	0·560				
	0·563	**0·562**			

Versuche bei 30°.

V	w_a	Mittel	V	w_a	Mittel
61·0	0·557		241·4	0·556	
	0·557			0·556	
	0·556	**0·557**		0·554	**0·555**
121·4	0·558		301·0	0·556	
	0·555			0·556	
	0·558	**0·557**		0·554	**0·555**
186·9	0·553				
	0·554				
	0·557	**0·555**			

Bei 18⁰ fand Herr Bukschnewski für Verdünnungen von $V = 179$ bis $V = 348$ den von der Konzentration unabhängigen Wert:

$$w_a = 0{\cdot}553,$$

der mit dem bei 30⁰ erhaltenen vollkommen übereinstimmt. Bei 0⁰ ist die Überführungszahl des Anions deutlich grösser, und zwar wieder in dem Sinne, dass sie sich von dem Grenzwert 0·5 entfernt.

Kaliumsulfat

(bearbeitet von Herrn S. Goldlust).

Die Analysen bei den zu untersuchenden Sulfaten wurden durch Eindampfen bewerkstelligt. Die abgewogene Menge der Lösungen wurde zunächst in Messbechern aus Jenaer Glas durch vorsichtiges Erwärmen auf dicken Platten aus Asbestpappe eingeengt und dann in geräumigen Platintiegeln auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wurde in einem Luftbade, dessen Temperatur langsam von 105 auf 150⁰ gesteigert wurde, erwärmt und schliesslich durch sehr vorsichtiges Glühen bis zur Gewichtskonstanz entwässert. Die Überführungszahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 18⁰.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30·0	0·489		179·3	0·494	
	0·489			0·492	
	0·487	**0·488**		0·496	**0·494**
59·9	0·488		238·8	0·492	
	0·491			0·493	
	0·491			0·496	**0·494**
	0·492	**0·490**			
112·0	0·493				
	0·495				
	0·496	**0·495**			

Hittorf erhielt in einer normalen Lösung bei 12⁰:

$$w_k = 0{\cdot}501,$$

Noyes in einer $^1/_4$-normalen Lösung bei 25⁰:

$$w_k = 0{\cdot}494,$$

und in einer $^1/_{25}$-normalen Lösung bei derselben Temperatur:

$$w_k = 0{\cdot}496.$$

Die obigen Zahlen stimmen mit den Resultaten von Noyes sehr gut überein. Der von Masson gefundene Wert:

$$w_k = 0{\cdot}535$$

ist zu hoch ausgefallen.

Natriumsulfat

(bearbeitet von Herrn S. Goldlust).

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30·1	0·376		179·4	0·390	
	0·380			0·392	
	0·380			0·390	**0·391**
	0·379	**0·379**	238·0	0·393	
59·8	0·388			0·392	
	0·385			0·391	**0·392**
	0·388	**0·387**			
119·0	0·392				
	0·391				
	0·389	**0·391**			

Hittorf erhielt in einer normalen, bzw. einer 1/4-norm. Lösung die Werte:

$$w_k = 0{\cdot}359, \text{ bzw. } w_k = 0{\cdot}366,$$

denen sich die obigen Resultate leidlich gut anschliessen. Der von Masson gefundene Wert:

$$w_k = 0{\cdot}433$$

ist offenbar zu gross.

Kadmiumsulfat

(bearbeitet von Herrn S. Goldlust).

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·367		179·6	0·388	
	0·371			0·388	
	0·370	**0·369**		0·388	**0·388**
60	0·381		240	0·386	
	0·379			0·389	
	0·383	**0·381**		0·387	**0·387**
119·8	0·386				
	0·387				
	0·386	**0·386**			

Die Resultate schliessen sich den von Redlich ermittelten Überführungszahlen sehr gut an, so dass sich für das Kadmiumsulfat die folgende Reihe ergibt:

V	w_k	Beobachter	V	w_k	Beobachter
1·0	0·254	*Redlich*	30	0·369	*Goldlust*
2	0·293	„	32	0·372	*Redlich*
4	0·323	„	48	0·379	„
8	0·341	„	60	0·381	*Goldlust*
12	0·354	„	120	0·386	„
16	0·362	„	180	0·388	„
24	0·368	„	240	0·387	„

Auch mit den von Kümmel[1]) ermittelten, etwas schwankenden Resultaten:

V	w_k
184	0·380
272	0·400
378	0·374
564	0·370

besteht leidliche Übereinstimmung.

Magnesiumsulfat

(bearbeitet von Herrn M. Hugbrechts).

Versuche bei 18°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
29·6	0·368		176·5	0·385	
	0·369			0·387	
	0·370	**0·369**		0·387	0·386
58·2	0·378		137·8	0·387	
	0·374			0·386	
	0·376	**0·376**		0·386	0·386
117·7	0·381		297·2	0·386	
	0·382			0·386	
	0·380	**0·381**		0·388	0·387

Versuche bei 30°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
29·6	0·378		120	0·387	
	0·375			0·388	
	0·375	**0·376**		0·386	0·387
59·6	0·383		175·8	0·387	
	0·382			0·388	
	0·386	**0·384**		0·388	0·388

Die Temperatursteigerung übt also keinen nennenswerten Einfluss auf die Überführungszahl des Magnesiums aus. Es wird nur bei höherer Temperatur der von der Konzentration unabhängige Grenzwert schon in konzentriertern Lösungen erreicht.

Hittorf erhielt für $V = 25$ bei 18°:

$$w_k = 0{\cdot}344$$

einen Wert, der sich der obigen Reihe gut anschliesst, da in konzentriertern Lösungen die Überführungszahl mit der Konzentration stark veränderlich ist. So erhielt Hittorf für $V = 0{\cdot}6$:

$$w_k = 0{\cdot}238.$$

Der von W. Bein ermittelte Wert:

$$w_k = 0{\cdot}459$$

für $V = 40$ ist offenbar zu hoch ausgefallen.

---

[1]) Wied. Ann. **64**, 655 (1898).

Schwefelsäure

(bearbeitet von Herrn M. Hugbrechts).

Die Überführungszahl wurde mit Hilfe der Apparate ermittelt, die für alle verdünnten Lösungen gedient hatten. Als Anoden wurden sorgfältig amalgamierte Kadmiumstäbe benutzt. In der Anodenflüssigkeit wurde die freie Schwefelsäure auf jodometrischem Wege mit Hilfe einer Mischung von Kaliumjodid und Kaliumjodat bestimmt. Der Titer der Natriumthiosulfatlösung wurde ebenfalls mit Hilfe eines Gemenges von Kaliumjodid und Kaliumjodat, sowie einer Salzsäurelösung ermittelt. Die Konzentration der Salzsäurelösung wurde gewichtsanalytisch festgestellt. Die Methode ist etwas delikat, gibt aber bei einiger Übung und Umsicht ausserordentlich scharfe Resultate. Es wurde durch eigene Versuche festgestellt, dass der Zusatz von Kadmiumsulfat die Bestimmung der Schwefelsäure nicht stört.

Versuche bei 18°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
8	0·834		181·9	0·823	
	0·833			0·824	
	0·829	0·832		0·824	0·824
16·2	0·824		192	0·826	
	0·823	0·824		0·828	
30	0·828			0·826	0·827
	0·823	0·826	215	0·845	
60·24	0·824			0·843	
	0·821			0·840	0·843
	0·829	0·824	256	0·847	
123·4	0·825			0·840	
	0·825			0·848	0·845
	0·823	0·824			

Versuche bei 30°.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
32·4	0·805		166·8	0·815	
	0·809			0·816	
	0·801	0·805		0·816	0·816
57	0·813		206·6	0·828	
	0·811			0·831	
	0·813	0·812		0·831	0·830
120·4	0·816		215·6	0·839	0·839
	0·812		247·4	0·842	
	0·814	0·814		0·837	
				0·837	0·838

Bei 18° ergibt sich über ein ziemlich grosses Konzentrationsintervall ($V = 16$ bis $V = 180$) der konstante Wert:

$$w_k = 0{\cdot}824,$$

der dem für Salzsäure und Salpetersäure gefundenen Grenzwert ziemlich nahe liegt. Dann tritt aber bei weiterer Verdünnung eine nicht unwesentliche Steigerung der Überführungszahl ein. Die Vermutung liegt nahe, dass erst in diesen hochverdünnten Lösungen die Spaltung in drei Ionen eintritt, worauf ja mehrfache Erfahrungen, insbesondere die Beobachtungen von Smith[1]), hinweisen. Bei 30° tritt dieselbe Erscheinung ein: die Überführungszahl des Wasserstoffs ist über ein ziemlich weites Konzentrationsgebiet konstant gleich 0·814, ein Wert, der dem für Salzsäure bei 30° gefundenen Grenzwert wieder sehr nahe liegt. Dann tritt aber auch hier bei weiterer Verdünnung eine starke Steigerung der Überführungszahl ein, so dass der Wert dem bei 18° gefundenen nahe kommt.

Die Beobachtungen bei 18° schliessen sich denen von Hittorf und W. Bein gut an. Auch mit den von Tower[2]) ermittelten Überführungszahlen besteht gute Übereinstimmung bei 18 bis 20°. Bei 30° hat Tower etwas kleinere Werte gefunden:

V	w_k
20	0·808
40	0·808
100	0·809

Mit den Werten von Stark[3]) besteht für die konzentriertern Lösungen gute Übereinstimmung. Für verdünntere Lösungen scheinen die von Stark ermittelten Überführungszahlen zu hoch ausgefallen zu sein. Derselbe fand:

V	w_k
10	0·855
16	0·865

Wässerig-alkoholische Lösungen.

Es schien von Interesse zu sein, im Anschluss an die Versuche über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen, einige Messungen über den Einfluss der Zusammensetzung des Mediums auf die Überführungszahlen auszuführen. Es wurden daher die Überführungszahlen für einige Elektrolyte in wässerig-alkoholischen Lösungen ermittelt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 144. 193 (1898).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1039 (1904).
[3]) Diese Zeitschr. **29**, 385 (1899).

Die Alkohol-Wassergemische wurden durch Mischen gewogener Mengen möglich reinen Alkohols mit Leitfähigkeitswasser hergestellt. Der genaue Alkoholgehalt der Lösungsmittel wurde mit Hilfe von Dichtebestimmungen ermittelt.

Salzsäure
(bearbeitet von Herrn P. Joachim).

Da der Alkohol bei der Chlorbestimmung nach Volhard bedenkliche Störungen verursacht, so wurde die Salzsäure auf jodometrischem Wege mit Hilfe von Kaliumjodid und Kaliumjodat bestimmt. Einige Kontrollversuche, bei denen die Salzsäure durch reines Natronhydrat neutralisiert, der Alkohol durch vorsichtiges Eindampfen entfernt, und das Chlor nach Volhard bestimmt wurde, ergaben dieselben Resultate wie die jodometrischen Analysen.

Sämtliche Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 18°.

9·55% Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·850		120	0·851	
	0·855			0·846	
	0·856	**0·854**		0·845	**0·847**
60	0·848		150	0·843	
	0·856			0·845	
	0·851	**0·852**		0·840	**0·844**
90	0·853				
	0·852				
	0·848	**0·851**			

14·59% Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·861		120	0·836	
	0·856			0·835	
	0·859	**0·859**		0·832	**0·834**
60	0·860		150	0·849	
	0·858			0·845	
	0·861	**0·860**		0·849	
				0·845	**0·847**
90	0·841				
	0·847				
	0·844	**0·844**			

19·22% Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·869		120	0·863	
	0·872			0·863	
	0·869	**0·870**		0·865	**0·863**
60	0·869		150	0·861	
	0·873			0·861	
	0·871	**0·871**		0·864	**0·862**
90	0·869				
	0·873				
	0·873	**0·872**			

Es ist eine namhafte Steigerung der Überführungszahl des Wasserstoffs zu konstatieren, und zwar erreicht dieselbe um so grössere Werte, je höher der Prozentgehalt des Lösungsmittels an Alkohol ist. Ferner wird die Vermutung nahe gelegt, dass der von der Konzentration unabhängige Grenzwert der Überführungszahl erst bei grössern Verdünnungen als in den rein wässerigen Lösungen erreicht wird.

Herr Joachim hat für dieselben Lösungen die Leitvermögen ermittelt, so dass sich für die Kationen und die Anionen das Produkt aus der Beweglichkeit mal dem Dissociationsgrad berechnen liess. Die Resultate dieser Messungen sind die folgenden:

V	w_k	$\lambda \,.\, 10^6$	γu	γv
		9·55% Alkohol.		
30	0·854	2743	234	40
60	0·852	2774	236	41
90	0·851	2789	238	40
120	0·847	2803	238	43
150	0·844	2813	237	44
		14·59% Alkohol.		
30	0·859	2347	202	33
60	0·860	2371	204	33
90	0·844	2398	202	38
120	0·834	2415	202	39
150	0·843	2408	203	38
		19·22% Alkohol.		
30	0·870	1872	163	24
60	0·871	1929	168	24
90	0·872	2089	182	27
120	0·863	2095	180	29
150	0·862	2105	181	29

Welcher Anteil von der starken Herabminderung der Produkte γu und γv durch Alkoholzusatz auf einen Rückgang der Dissociation, welcher auf eine Herabminderung der Beweglichkeit entfällt, wird sich

erst übersehen lassen, wenn die Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Konzentration des Alkohols aufgeklärt sein wird.

Hier mag nur die Bemerkung Platz finden, dass die Beweglichkeiten des Kations und des Anions durch geringen Alkoholzusatz nahezu in gleichem Grade beeinflusst werden, denn es ergibt sich:

Alkoholgehalt	$\frac{v}{u}$
9·55 %	0·174
14·59	0·177

Für die konzentrierteste der drei Alkohollösungen beträgt hingegen $\frac{v}{u}$ nur: 0·155.

Das heisst, die Beweglichkeit des Chlorions wird in sehr viel stärkerm Masse beeinflusst, als die des Wasserstoffions: daher das Hinaufschnellen der Überführungszahl des Kations.

Natriumchlorid

(bearbeitet von Herrn A. Eisenstein).

Für die drei untersuchten nichtflüchtigen Salze wurden die Analysen in der Weise ausgeführt, dass durch vorsichtiges Einengen der Lösungen in Jenaer Bechergläsern auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt wurde, worauf die Chlorbestimmung nach der Methode von Volhard ohne Schwierigkeit ausgeführt werden konnte.

8 % Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
29·5	0·403		89	0·404	
	0·400			0·408	
	0·399	**0·401**		0·407	**0·406**
58	0·409		118·6	0·406	
	0·405			0·404	
	0·405	**0·406**		0·411	**0·407**

16 % Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·408		92	0·413	
	0·409			0·414	
	0·408	**0·408**		0·410	**0·412**
60	0·412		119·6	0·415	
	0·413			0·413	
	0·409			0·415	**0·414**
	0·412	**0·412**			

20% Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·415		96	0·418	
	0·415			0·416	
	0·416	**0·415**		0·414	**0·416**
60	0·416				
	0·416				
	0·420	**0·417**			

24·5% Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·422		78	0·420	
	0·417			0·423	**0·422**
	0·416	**0·418**			
60	0·426		90	0·423	
	0·425			0·423	
	0·426	**0·426**		0·423	**0·423**

33% Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
30	0·424		90	0·426	
	0·420	**0·422**		0·429	
				0·427	**0·427**
60	0·425				
	0·424				
	0·422				
	0·427	**0·425**			

Also auch hier steigt die Überführungszahl des Kations ziemlich regelmässig mit steigendem Alkoholgehalt des Lösungsmittels bis zu etwa 20 Gewichtsprozenten Alkohol. Für die beiden konzentriertesten Alkohol-Wassergemische hat sich im wesentlichen dieselbe Überführungszahl ergeben.

Kaliumchlorid

(bearbeitet von Herrn E. v. Hornbostel).

8% Alkohol.

V	w_k	Mittel	V	w_k	Mittel
29	0·505		88·7	0·504	
	0·506			0·502	
	0·507	**0·506**		0·504	**0·503**
59·4	0·508		119·4	0·503	
	0·507			0·504	
	0·505	**0·507**		0·510	**0·506**

20 % Alkohol.

V	w_k	Mittel	*V*	w_k	Mittel
29·3	0·518		90·4	0·516	
	0·518			0·525	
	0·522	**0·519**		0·515	**0·519**
59·3	0·522				
	0·521				
	0·518	**0·520**			

Auch hier ist eine namhafte Steigerung der Überführungszahl des Kations zu verzeichnen. Über die Leitfähigkeit des Kaliumchlorids und des Natriumchlorids in wässerig-alkoholischen Lösungen haben die Herren W. A. Roth[1]) und B. Schapire[2]) ausführliche Mitteilungen veröffentlicht.

Baryumchlorid

(bearbeitet von Herrn Goldberger).

Diese Untersuchung ist nicht zum vollständigen Abschluss gekommen, da Herr Goldberger einer tückischen Krankheit erlag, ehe er seine Messungen vollenden konnte. Die erhaltenen Resultate, die Herr Eisenstein durch mühevolle Rechnungen aus den Aufzeichnungen des Dahingeschiedenen gewonnen hat, sind daher lückenhaft. Dieselben scheinen mir aber doch nicht des Interesses zu entbehren.

Es wurden wie für die wässerigen Lösungen, so auch hier die Überführungszahlen des Anions berechnet.

10 % Alkohol.

V	w_a	Mittel	*V*	w_a	Mittel
29·6	0·529		88·4	0·544	
	0·530			0·546	
	0·527			0·545	**0·545**
	0·528	**0·528**			
58·9	0·535		117·5	0·545	
	0·536			0·547	
	0·537	**0·536**		0·546	**0·546**

20 % Alkohol.

V	w_a	Mittel	*V*	w_a	Mittel
29	0·541		84·6	0·545	
	0·543			0·547	
	0·540	**0·541**		0·547	**0·546**
59	0·541				
	0·543				
	0·544	**0·543**			

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 209 (1902).

[2]) Ebend. **49**, 513 (1904).

25% Alkohol.

V	w_a	Mittel	V	w_a	Mittel
29·4	0·549		88·7	0·551	
	0·551			0·551	
	0·547	**0·549**		0·550	**0·551**
58·7	0·551				
	0·553				
	0·550	**0·551**			

40% Alkohol.

V	w_a	Mittel	V	w_a	Mittel
29·7	0·530	**0·530**	89	0·537	
				0·538	
59·3	0·537			0·533	**0·536**
	0·533				
	0·535				
	0·533	**0·535**			

Das Baryumchlorid verhält sich also ganz anders als die drei untersuchten binären Elektrolyte. Nicht die Überführungszahl des Kations, sondern die des Anions steigt mit steigendem Alkoholgehalt, und zwar, wie es scheint, bis zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken.

Über das Prinzip der optischen Superposition.

Von

Ph. A. Guye und **M. Gautier**[1]).

In einer in dieser Zeitschrift[2]) veröffentlichten vorläufigen Mitteilung sucht Rosanoff darzulegen, dass das Prinzip der optischen Superposition, so wie es jetzt in der Stereochemie allgemein anerkannt wird, auf ungenügender experimenteller Grundlage beruht, und dass es sogar mit den an den Amyltartraten angestellten Beobachtungen in Widerspruch steht.

Durch die von Rosanoff angestellten Erwägungen sehen wir uns zu den folgenden Bemerkungen veranlasst. Es wird sich aus ihnen ergeben, dass, wenn wir auch in einigen von diesem Autor berührten Punkten mit ihm übereinstimmen, wir dennoch die Schlussfolgerungen, welche wir auf Grund unserer Untersuchungen über die optische Superposition (1893—1895) gezogen haben, aufrecht erhalten.

I. „Das optische Drehungsvermögen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms hängt von der Zusammensetzung, der Konstitution und der Konfiguration seiner vier Gruppen ab“, so lautet der Satz, in welchem Rosanoff seine Betrachtungen zusammenfasst. Es scheint uns, dass alle Stereochemiker bezüglich dieses Punktes, der schon von mehrern Autoren behandelt worden ist, dieser Meinung sind. Was uns betrifft, so haben wir in unserer ersten ausführlichen Mitteilung aus dem Jahre 1894[3]) wieder daran erinnert, indem wir ausführlich angaben, dass isomere Körper nicht unbedingt identisches Rotationsvermögen besitzen, selbst wenn sie von sehr ähnlicher Konstitution sind (loc. cit. Seite 1172).

II. Aber wenn auch dieses Prinzip sicherlich allgemein gilt, so ist doch daran zu erinnern, dass es in Wirklichkeit eine durch das Experiment offenbarte Einschränkung erleidet, insofern nämlich, als die dem asymmetrischen Kohlenstoffatom am nächsten stehenden

---

[1]) Aus dem Französischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Diese Zeitschr. **56**, 5 (1906). Siehe auch Journ. of the Amer. Chem. Soc. **28**, 525 (1906).

[3]) Guye und Gautier, Bull. Soc. chim. (3) **11**, 1170 (1894) und **13**, 457 (1895).

Gruppen den grössten Einfluss auf das Drehungsvermögen ausüben.

Diese Einschränkung ist das Ergebnis der Messungen des Drehungsvermögens, die von 1892 bis 1899 an homologen Reihen aktiver Stoffe vorgenommen worden sind, und sie ist im Jahre 1899 in folgender Weise formuliert worden[1]):

„Die Substitutionen, welche in einer Atomkette oder Gruppe in genügender Entfernung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms vorgenommen werden, beeinflussen das Drehungsvermögen nur wenig."

Man könnte dies das „Prinzip der geringsten Wirkung entfernter Substitutionen" nennen.

Tschugaeff[2]) der 1898 die Aufmerksamkeit auf diese Frage gelenkt hat, nimmt sogar an, dass in jeder homologen Reihe optisch aktiver Stoffe das molekulare Drehungsvermögen einem Grenzwert zustrebt. Wenn diese Beziehung in einer grossen Anzahl von Fällen erfüllt ist, so ist darum nicht weniger sicher feststehend, dass in vielen Fällen $[\alpha]_D$ oder $[M]_D$ auch durch ein Maximum geht[3]).

III. Nachdem dies festgestellt ist, kommen wir wieder auf das Prinzip der Superposition und auf die Kritik zurück, die Rosanoff an unsern Betrachtungen von 1894 geübt hat. Wir wiederholen zunächst die Sätze, die wir damals aufgestellt hatten:

A. Prinzip der Unabhängigkeit der asymmetrischen Kohlenstoffatome:

In einem Molekül, welches mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, verhält sich jedes von ihnen so, als ob der ganze Rest des Moleküls inaktiv wäre.

B. Prinzip der Superposition:

Die optischen Effekte der verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem gleichen aktiven Molekül addieren sich algebraisch.

Dieses zweite Prinzip ist nichts anderes, als die schon 1875 von van't Hoff aufgestellte Hypothese.

---

[1]) Guye und Babel, Arch. sc. ph. nat. Genève (4) **7**, **114** (1899). Siehe auch Guye, Journ. chem. Soc. Trans. **79**, 475 (1901); Homphray und Guye, J. Ch. ph. Genève I, 507 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 360 (1898).

[3]) Homphray und Guye, loc. cit. Seite 507 und 508.

Bei der Besprechung der Methode zum experimentellen Nachweis des fraglichen Prinzips, welche in der Messung des optischen Drehungsvermögens eines Esters mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen besteht, welcher Ester das eine Mal aus aktiver Säure und aktivem Amylalkohol, das andere Mal aus razemischer Säure und aktivem Alkohol und endlich aus aktiver Säure und razemischem Alkohol hergestellt wurde, weist Rosanoff nach, dass die algebraische Summe der Drehungsvermögen der beiden partiell-aktiven Ester a priori dem Drehungsvermögen des voll-aktiven Esters gleich sein muss.

Wir haben gegen diesen Beweis, dessen Grundlagen sich implicite in unsern Abhandlungen vorfinden, nichts einzuwenden. Der Leser, der sich die Mühe, dort nachzuschlagen, nicht verdriessen lassen wird, wird finden, dass wir deutlich darauf hingewiesen haben, dass die in der geschilderten Weise erhaltenen partiell-razemischen Ester Gemische sind, und dass man diese Messungen nur deshalb zur Bestätigung des Prinzips der optischen Superposition verwenden kann, weil sich diese Gemische so verhalten, als ob man sukzessive die optische Wirkung jedes der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome verdeckt hätte[1]).

Der zweite Punkt, auf den wir hinweisen wollten, ist, dass unabhängig von dem experimentellen Beweis des Prinzips der Superposition auf Grund der Herstellung der partiell-razemischen Ester wir noch eine zweite Beweisführung gegeben haben, welche praktisch die gleichen Resultate ergibt, wie die erste. Es ist umso notwendiger, diese zweite Beweisführung in Erinnerung zu bringen, als sie den Einwänden, die sich gegen die Methode der partiell-razemischen Ester erheben lassen, nicht ausgesetzt ist. Da sie ausserdem unsere Untersuchungen von denen Waldens über den gleichen Gegenstand unterscheidet, und da sie von den Autoren, die unsere Arbeiten zusammengefasst haben, immer mit Stillschweigen übergangen worden ist, sei es uns erlaubt, sie mit einiger Ausführlichkeit wiederzugeben.

Zu diesem Zwecke wollen wir das Amylvaleriat mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen betrachten, welches sich vom aktiven Alkohol und der aktiven Säure ableitet. Die asymmetrischen C-Atome bezeichnen wir mit C^*

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>\overset{*}{C}H-CH_2-OCO-\overset{*}{C}H<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}. \qquad \text{(I.)}$$

Um den optischen Effekt jedes einzelnen Kohlenstoffatoms auszu-

[1]) Loc. cit. S. 1172 und 1179.

werten, ohne die partiell razemischen Ester heranzuziehen, genügt es — nach den eingangs erwähnten beiden Grundsätzen — festzustellen, dass die optische Aktivität des in Rede stehenden Amylvalerats sehr angenähert gleich sein muss der Summe der beiden optischen Drehungen, welche hervorgebracht werden durch ein Amylvalerat mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, demjenigen der Valeriansäure, etwa den Ester:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CH_2-CH_2-OCO-\overset{*}{C}H\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix} \qquad (II.)$$

und durch ein Amylvalerat mit ebenfalls nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, aber demjenigen des Amylalkohols, wie es etwa der folgende Ester sein würde:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!\overset{*}{C}H-CH_2-OCO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3. \qquad (III.)$$

Diese Betrachtungen, die wir schon 1893 und 1894 angestellt haben, besitzen heute noch viel strengere Gültigkeit, besonders wenn man die weiter oben in Abschnitt II erwähnte, durch das Experiment erwiesene Tatsache berücksichtigt, dass Substitutionen, welche in den Ketten in genügender Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom bewirkt werden, das Drehungsvermögen nur wenig beeinflussen. Tatsächlich waren die für die Ester (I), (II) und (III) beobachteten Drehungen die folgenden:

	α_D für L = 0·5 dm
Ester II	+ 1·08
Ester III	+ 4·26
Summe II + III	+ 5·34
Ester I	+ 5·32

Das Prinzip der Superposition findet sich also bestätigt. Die Methode der partiell-razemischen Ester hatte in diesem Falle die folgenden Resultate gegeben:

	α_D für L = 0·5 dm
r-Amyl-aktiv-valerat	+ 4·40
Aktiv-amyl-*r*-valerat	+ 1·22
Summe	+ 5·62

Die Tatsache, dass die Resultate, die nach den beiden Methoden erhalten werden — abgesehen von den unvermeidlichen Versuchsfehlern — miteinander übereinstimmen, eine Übereinstimmung, die wir auch in andern Fällen geprüft hatten (Amyloxyd und Diamyl) hat uns veranlasst, in der Folge die viel schnellere Methode der partiell-razemischen Ester anzuwenden, welche auch ausschliesslich von Walden

und Frankland für die zahlreichen Bestätigungen des Prinzips der Superposition verwendet wurde.

IV. Es bleibt noch der Einwand bezüglich des Drehungsvermögens des Amylmesotartrats, dessen durch Walden gemessene optische Konstanten das Gesetz der Superposition nicht genau erfüllen. Um aus diesen Beobachtungen einen sichern Schluss ziehen zu können, müsste man zunächst Folgendes genau festgestellt haben: 1. dass die verwendete Mesoweinsäure frei von *d*-Weinsäure war, denn die Bedingungen, unter welchen man die Mesoweinsäure erhält, könnten hierüber einigen Zweifel obwalten lassen[1]; 2. dass der aus dem Amylmesotartrat zurückgewonnene Amylalkohol die gleiche Aktivität besitzt, wie der ursprünglich verwendete Amylalkohol. Bezüglich der Amylester der aliphatischen Säuren ist dieser Beweis in diesem Laboratorium geführt worden[2]. In allen zweifelhaften Fällen ist er unerlässlich.

Auf den ersten Blick könnte die in diesem Laboratorium für das Amyldivaleryltartrat[3] erbrachte Bestätigung des Prinzips der Superposition vermuten lassen, dass die Wiedergewinnung des Amylalkohols aus dem Amylmesotartrat kein notwendiger Versuch ist. Es ist deshalb zweckmässig, hier zu bemerken, dass die beiden Fälle nicht unbedingt vergleichbar sind. Tatsächlich ist von den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Mesoweinsäure das eine rechts-, das andere linksdrehend. Wenn man daher mit dieser Säure den käuflichen Amylalkohol (ein Gemisch von aktivem Linksalkohol und inaktivem Isoamylalkohol) esterifiziert, so ist es möglich, dass sich die beiden Amylradikale nicht in den gleichen Verhältnissen mit dem „Rechtscarboxyl" und dem „Linkscarboxyl" der Mesoweinsäure verbinden. Es folgt hieraus, dass eine derartige Beobachtung nur dann volle Beweiskraft hätte, wenn man mit vollständig aktivem, etwa nach der Methode von M. Marckwald dargestelltem Amylalkohol arbeitete. Man würde dann selbstverständlich auch aus diesem Alkohol das Rechtstartrat und das aktive Amylrazemat ebenso wie das *r*-Amyl-*d*-tartrat (letzteres

[1] Man vergleiche die neue Arbeit von C. Winther, Diese Zeitschr. **56,** 465 (1906). Wir müssen indessen hinzufügen, dass eine aus der Fabrik Schuchardt stammende und von uns untersuchte Probe von Mesoweinsäure vollständig inaktiv war.

[2] Guye und Chavanne, Compt. rend. **118,** 908 (1894).

[3] Guye und Goudet, Compt. rend. **122,** 932 (1896). — Walden gibt ausdrücklich an [Diese Zeitschr. **20,** (1896)], dass das Amylmesotartrat, mit welchem er arbeitete, nach langen Monaten der Ruhe auskristallisierte. Man könnte deshalb fragen, ob nicht eine wenigstens teilweise Trennung der Ester des aktiven und inaktiven Amylalkohols eingetreten ist.

durch Razemisation des vollständig aktiven Amylalkohols) herstellen müssen.

Zugegeben schliesslich, dass nach den beiden obigen Grundsätzen das Drehungsvermögen des Amylmesotartrats, wie es von Walden angegeben worden ist, mit demjenigen des Amyl-*d*-tartrats oder -razemats vergleichbar sei, und dass das Bestehen einer Ausnahme des Gesetzes der Superposition experimentell sicher festgestellt worden ist, so glauben wir nicht, dass dies unbedingt beweisend sei. In Wirklichkeit weiss man, dass das Drehungsvermögen der Weinsäureester mit der Temperatur stark veränderlich ist und viele Anomalien aufweist, besonders Anomalien der Rotationsdispersion. Dies deutet darauf hin, dass diese Ester nicht die Konstitution einfacher chemischer Individuen besitzen, die den ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Formeln entsprechen. Eine Bestätigung hierfür bieten sowohl die sehr interessanten kryoskopischen Messungen von P. Freundler[1]), als auch die Bestimmungen der Oberflächenspannungen[2]). Dies kommt auf die Behauptung hinaus, dass diese Ester wahre (mehr oder minder komplexe) im Gleichgewicht befindliche chemische Systeme darstellen; nichts spricht dafür, dass das Gleichgewicht in dem Gemisch, das wir „Amyl-*d*-tartrat" und in demjenigen, das wir „Amylmesotartrat" nennen, das nämliche ist.

Aus allen angegebenen Gründen glauben wir nicht, dass man, wie es Rosanoff tut, aus dem einzigen Beispiel des Amylmesotartrats einen endgültigen Schluss ziehen kann, und bis zur Angabe neuer Beweise nehmen wir an, dass das Prinzip der optischen Superposition — soweit seine Bestätigung möglich ist — als mit dem Experiment übereinstimmend angesehen werden muss.

Wir wollen hierdurch indessen keineswegs behaupten, dass dieses Prinzip notwendigerweise in allen Fällen Bestätigung finden muss. Wenn Ausnahmen auftreten sollten, so wird man sie, glauben wir, wahrscheinlich bei den Körpern von cyklischer Struktur finden. Man wird dann die Möglichkeit ins Auge fassen müssen, dass die Atomgruppen, welche ein aktives Molekül von cyklischer Konfiguration, mit mehrern asymmetrischen Atomen darstellen, infolge der relativen Starrheit des Systems sich nicht immer so anordnen können, dass die molekularen „Gebäude" der beiden als „enantiomorph" bezeichneten Stoffe Bild und Spiegelbild darstellen. Fälle dieser Art scheinen sich in der Gruppe der Kampfer- und Terpenderivate vorzufinden. Wenn sie

[1]) Ann. Chim. Phys. (1894 und 1895).
[2]) Homphray und Guye, loc. cit.

experimentell gut untersucht sein werden, wird die Bestätigung des Prinzips der optischen Superposition nur noch dann als möglich erachtet werden, wenn die molekularen Konfigurationen der optischen Antipoden dem Prinzip der Enantiomorphie entsprechen, d. h. wenn sie streng genommen Spiegelbilder voneinander darstellen. Man wird daher eher schliessen müssen, dass diese Bedingung jedesmal nicht erfüllt ist, wenn die experimentelle Bestätigung des Prinzips der optischen Superposition misslingt.

Die obige Notiz war verfasst, als wir Kenntnis von der zweiten Veröffentlichung des Herrn Rosanoff über das Amyldivaleryltartrat[1]) erhielten. Dieselbe ändert nichts an den eben formulierten Schlüssen, denn das von Herrn Rosanoff angewendete Rechenverfahren kommt darauf hinaus, alle Fehler unserer vier Reihen von polarimetrischen Beobachtungen in einer einzigen anzuhäufen.

Vernachlässigen wir in Wirklichkeit sogar die von diesem Autor vorgeschlagene willkürliche Korrektion von 0·28° pro dm-Rohr, so sollte seiner Rechnung nach in diesem Fall die Drehung des *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrats $(12{\cdot}34-8{\cdot}49)4 = 3{\cdot}85 \times 4 = 15{\cdot}40^0$ sein, anstatt 11·32°, welch' letzterer Wert durch den Versuch gegeben wird.

Ein Fehler von 1% in den Zahlen 12·34 und 8·49 würde ihre Differenz 3·85 mit einem Fehler von ungefähr 3% und 2% behaftet erscheinen lassen. Wenn sich die Fehler addieren (und dies ist wahrscheinlich in Anbetracht der Abweichung der beiden experimentellen Zahlen 12·34 und 11·32, die der Theorie nach gleich sein sollten), so betrüge der Fehler von 3·85 ungefähr 5%. Man sieht daher, dass nach dieser Rechenweise die Versuchsfehler im Resultat mit 5 multipliziert erscheinen.

Um einen Begriff von der Grösse der Fehler zu erhalten, die man auf diese Weise begehen kann, nehmen wir an, dass der genaue Wert von $(\alpha)_D$ für *l*-Amyl-*d*-valeryl-*d*-tartrat gleich dem Mittel aus den Zahlen 12·34 und 11·32, also 11·83 sei. Die Differenz gegen 15·40, nämlich 3·57, würde eine Abweichung von 30% von diesem, als richtig angenommenen Wert darstellen. Es würde demnach ausreichen, dass die experimentellen Fehler der Zahlen 12·34 und 11·32 im Mittel nur $^{30}/_5 = 6\%$ betrügen, um zu der Schlussfolgerung Rosanoffs zu gelangen. Alle Experimentatoren, die die Schwierigkeit der Herstellung reiner, optisch aktiver Stoffe und besonders der Weinsäureester kennen,

[1]) Diese Zeitschr. **57**, 739 (1907).

werden zugeben, dass man sich hier bereits innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler befindet. Dies entspricht vollkommen dem Abstand zwischen den beiden Zahlen 12·34 und 11·32, der 9 % von ihrem Mittelwert beträgt, oder $4^1/_2$ %, wenn man die Abweichung jeder der beiden Zahlen vom Mittelwert berechnet. Das bedeutet, dass das von Herrn Rosanoff eingeschlagene Rechenverfahren im betrachteten Falle die geringste Genauigkeit gewährleistet. Die Resultate, zu denen er gelangt, haben daher nichts Überraschendes.

Genf, Laboratoire de Chimie Physique de l'Université,
Februar 1907.

Über die Schichtenbildung in Lösungen unter dem Einfluss von Salzen.

Von

Wladimir Smirnoff.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Die Lehre von den Lösungen stellt dank ihrem grossen theoretischen wie praktischen Interesse einen der wichtigsten Abschnitte der physikalischen Chemie dar. Es existiert aber trotz des vorhandenen reichen Tatsachenmaterials noch keine Theorie, die alle hierauf bezüglichen Fragen zu umfassen imstande wäre. So sind die Erscheinungen, die bei der Auflösung eines beliebigen Salzes in einem Gemisch zweier Lösungsmittel auftreten, sehr komplizierter Natur. Indem nämlich dieser neue Körper in Lösung geht, zerstört er das Gleichgewicht, das sich zwischen den verschiedenen Molekülen der Lösungsmittel eingestellt hatte. Diese eingreifenden innern Gleichgewichtsstörungen finden oft ihren Ausdruck in der Beobachtung leicht zugänglicher äusserer Erscheinungen, nämlich im Auftreten von Schichten in der Lösung. Je grösser dabei die Menge des in das Gemisch der Lösungsmittel eingebrachten Salzes ist, und je grösser der Unterschied ist, den es in seinem Verhalten zu jedem der beiden Lösungsmittel aufweist, desto weiter geht die Trennung der Lösungsmittel voneinander. So teilt sich zum Beispiel ein Gemisch von Methylalkohol und Wasser unter dem Einfluss von Pottasche; in wässerigem Äthylalkohol wird dieselbe Erscheinung durch eine ganze Reihe von Salzen — Na_2CO_3, K_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ hervorgerufen. Eine noch grössere Anzahl von Salzen bewirkt die Trennung von Wasser und Propylalkohol.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die Beziehungen zu ermitteln, welche zwischen den die Schichtenbildung in der Lösung hervorrufenden Mengen verschiedener Salze bestehen.

I. Methode der Untersuchung.

Die Versuche wurden mit einer wässerigen Lösung von Isobuttersäure ausgeführt. Zur Erzielung möglichst einfacher Verhältnisse war

es notwendig, die Konzentration der Säurelösung so zu wählen, dass die Schichtenbildung schon auf Zusatz geringer Salzquantitäten erfolgte.

Vorversuche ergaben, dass die 16·46%ige Lösung diesen Bedingungen vollkommen entspricht. Als einfache und für die Zwecke der Untersuchung ausreichend genaue Methode erwies sich die Beobachtung des Auftretens von Trübung der Lösung in zugeschmolzenen Röhren nach Prof. W. Alexejeff.

Nichthygroskopische Salze wurden, nachdem sie zur Entfernung von anhaftender Feuchtigkeit längere Zeit geglüht waren, direkt zu einer 16·46%igen Isobuttersäurelösung hinzugefügt. Von hygroskopischen Salzen wurden Lösungen hergestellt, deren Salzgehalt durch Chlorbestimmung im Goochschen Tiegel festgestellt wurde. Diese Lösungen wurden zu einer konzentrierten, 29·50%igen Isobuttersäurelösung hinzugefügt und darauf dieselbe durch Zusetzen berechneter Mengen Wasser auf 16·46% gebracht. Alle Lösungen wurden nach Gewicht hergestellt in Kölbchen mit eingeschliffenem Stöpsel. In den meisten Fällen erfolgte alsbald Auflösung des Salzes; wenn hierbei inhomogene Lösungen entstanden, wurde durch Erwärmen vollständige Homogenität erzielt. Sodann wurde rasch mittels Pipette ein Teil der Lösung entnommen und in ein einseitig zugeschmolzenes Rohr gebracht und darauf der dünne Hals des Rohres zugeschmolzen. Als Thermostat wurde ein grosses, drei Liter fassendes Becherglas benutzt. Der Inhalt des Glases wurde durch einen in schneller Drehung befindlichen Rührer beständig umgerührt.

Das bei den Versuchen gebrauchte Thermometer hatte 0·1° Teilung; 0°- und 100°-Punkte waren vorher sorgfältig justiert, der 20°-Punkt mit einem Baudinschen Normalthermometer verglichen. Auf Grund dieser Bestimmungen wurde eine Korrektionsskala zusammengestellt.

Die Beobachtung der Trübung wurde folgendermassen ausgeführt: das Rohr mit der klaren, respektive bis zur Klärung erwärmten Lösung wurde in den Thermostat gebracht, darin bis zum Eintritt der ersten Trübung abgekühlt und darauf wieder bis zum Verschwinden derselben langsam erwärmt. Hierbei wurde stets noch ein Vergleichsrohr ohne jeglichen Salzzusatz zur Lösung benutzt, da sonst, bei eintretender Ermüdung des Auges es schwer fällt, die Striche der Thermometerskala durch das Glas hindurch genügend genau zu beobachten. Durch mehrfach wiederholtes Abkühlen und Wiedererwärmen gelang es, den Unterschied zwischen Erscheinen und Verschwinden der Trübung in folgenden Grenzen zu fixieren: bei Lösungen von Isobuttersäure in Wasser innerhalb 0·05°—0·10°, bei Lösungen von Salzen der Metalle der

I. Gruppe — 0·2°—0·4° und bei solchen der II. Gruppe — 0·2°—0·8°. Die Isobuttersäure stammte von Kahlbaum, sie wurde entwässert und destilliert. Für die Versuche wurde die Fraktion, welche bei 153·5° bis 154° überging, verwendet.

II. Einfluss des alkalischen Radikals auf die Schichtenbildung in der Lösung.

Es wurde eine ganze Reihe von Chloriden der Metalle der ersten, zweiten und dritten Gruppen untersucht. Die Ergebnisse der Versuche sind in den nachstehenden Tabellen dargestellt. Hierbei sind überall folgende Bezeichnungen angenommen:

t_1 Temperatur, bei welcher Trübung eintritt.

t_2 Temperatur, bei welcher die Trübung verschwindet.

t Arithmetisches Mittel von t_1 und t_2, dasselbe wird als Temperatur, bei welcher tatsächlich die Trübung eintritt, angenommen.

m Anzahl der g-Moleküle des in der Lösung befindlichen Salzes, bezogen auf 1000 g Wasser.

Tabelle 1.

LiCl.

m	t_1	t_2	t
0·120	12·3	12·5	12·4
0·191	18·8	19·0	18·9
0·231	22·5	22·7	22·6
0·435	38·9	39·1	39·0
0·459	40·3	40·5	40·4
0·610	50·0	50·2	50·1
1·060	73·7	74·1	73·9

Tabelle 2.

NaCl.

m	t_1	t_2	t
0·138	13·0	13·3	13·2
0·205	18·3	18·5	18·4
0·286	25·0	25·2	25·1
0·303	26·5	26·7	26·6
0·516	41·9	42·1	42·0
0·711	54·8	55·0	54·9
0·986	70·2	70·4	70·3

Tabelle 3.

KCl.

m	t_1	t_2	t
0·248	16·2	16·4	16·3
0·272	17·8	18·0	17·9
0·340	21·8	22·0	21·9
0·351	22·4	22·6	22·5
0·507	31·9	32·1	32·0
0·605	37·1	37·3	37·2
0·907	52·6	52·8	52·7

Tabelle 4.

NH_4Cl.

m	t_1	t_2	t
0·149	9·2	9·6	9·4
0·195	12·5	12·9	12·7
0·333	21·5	21·7	21·6
0·384	24·4	24·6	24·5
0·638	38·8	39·0	38·9
0·900	51·0	51·2	51·1

Tabelle 5.

CsCl.

m	t_1	t_2	t
0·228	10·4	10·7	10·6
0·257	11·8	12·0	11·9
0·555	24·5	24·7	24·6
1·025	44·4	44·6	44·5
1·496	61·4	61·6	61·5

Tabelle 6.

RbCl.

m	t_1	t_2	t
0·187	10·3	10·5	10·4
0·220	12·1	12·3	12·2
0·382	21·0	21·2	21·1
0·428	23·4	23·6	23·5
0·540	29·5	29·7	29·6
0·782	41·4	41·6	41·5
1·040	53·0	53·2	53·1
1·568	73·1	73·4	73·3

Auf Grund dieser Daten sind in Fig. 1 die entsprechenden Kurven dargestellt, wobei auf der Abszisse die Temperatur der Schichtenbildung und auf der Ordinate die Anzahl g-Moleküle verzeichnet ist. Gleich auf den ersten Blick springt hier die vollständige Regelmässigkeit in Lage und Verlauf der Kurven in die Augen. Es erweist sich, dass je höher das Atomgewicht des im Salze enthaltenen Metalls ist, um so

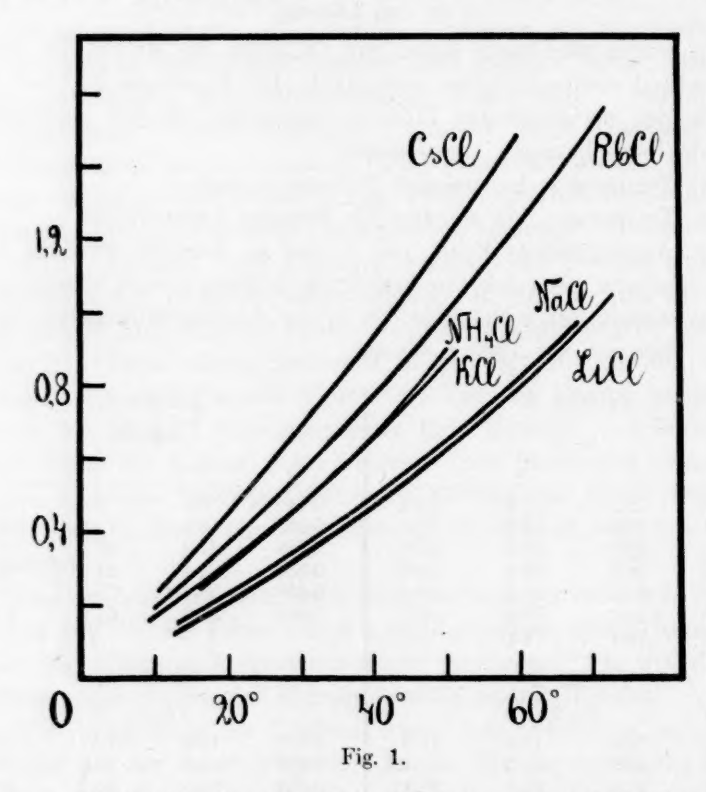


Fig. 1.

grösser auch die Anzahl g-Moleküle Salz ist, welche zum Hervorrufen der Schichtenbildung bei gleicher Temperatur erforderlich ist. Vom *Li* anfangend, kommen wir allmählich zum schwersten Metall der I. Gruppe — zum *Cs*. Die Wasserlöslichkeit des Salzes spielt unter diesen Umständen anscheinend eine ganz untergeordnete Rolle.

Charakteristisch ist die Lage der KCl-Kurve: sie verläuft näher zur $RbCl$- als zur $NaCl$-Kurve. Es lässt sich dieses damit erklären, dass *K* und *Rb* in derselben Reihe des periodischen Systems ihren Platz einnehmen, weswegen auch ihren Salzen so übereinstimmende Eigenschaften zukommen. Die Kurve für NH_4Cl fällt bei mittlern

Temperaturen mit derjenigen für *KCl* zusammen, bei höhern Temperaturen nimmt sie eine Mittellage zwischen *RbCl* und *KCl* ein. Bekanntlich besitzt NH_4 in seinen Salzen Eigenschaften, die es zwischen *K* und *Rb* stellen. Nach den Berechnungen von Traube[1]) kommt das Atomvolumen des Ammoniums dem des Rubidiums sehr nahe.

Tabelle 7.

$BaCl_2$.

m	t_1	t_2	t
0·029	8·9	9·3	9·1
0·052	13·0	13·5	13·3
0·083	17·8	18·1	18·0
0·099	20·6	21·0	20·8
0·154	29·3	29·6	29·5
0·234	41·1	41·4	41·3
0·367	57·3	57·6	57·5
0·557	77·4	77·6	77·5

Tabelle 8.

$SrCl_2$.

m	t_1	t_2	t
0·033	10·0	10·8	10·4
0·048	12·7	13·5	13·1
0·065	16·1	16·7	16·4
0·112	24·1	24·3	24·2
0·210	39·2	39·4	39·3
0·287	50·4	50·6	50·5
0·378	61·9	62·1	62·0

Tabelle 9.

$CaCl_2$.

m	t_1	t_2	t
0·040	11·4	11·8	11·6
0·069	17·0	17·4	17·2
0·128	27·5	27·9	27·7
0·199	38·3	38·7	38·5
0·264	47·4	47·6	47·5
0·527	79·0	79·2	79·1

Tabelle 10.

$MgCl_2$.

m	t_1	t_2	t
0·037	11·2	11·6	11·4
0·052	14·2	14·7	14·5
0·091	21·5	22·0	21·8
0·144	31·1	31·3	31·2
0·229	44·5	44·8	44·7
0·329	58·8	59·1	59·0
0·463	75·3	75·5	75·4

Tabelle 11.

$CdCl_2$.

m	t_1	t_2	t
0·037	8·7	9·4	9·1
0·068	12·8	13·3	13·1
0·119	19·1	19·5	19·3
0·231	30·8	31·2	31·0
0·333	39·9	40·2	40·1
0·547	53·4	53·7	53·6

Tabelle 12.

$AlCl_3$.

m	t_1	t_2	t
0·025	11·9	12·3	12·1
0·033	13·9	14·2	14·1
0·070	24·4	24·9	24·7
0·143	40·8	41·1	41·0
0·224	57·6	57·8	57·7
0·264	65·4	65·6	65·5

Auf den Tabellen 7—12 fussend, sind die Kurven in Fig. 2 gezeichnet; die Abszisse bezeichnet die Temperatur der Schichtenbildung, die Ordinate die g-Moleküle Salz in der Lösung. Die Kurven für $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ zeigen eine der Grösse des Atomgewichts der Metalle entsprechende regelmässige Lage. Die $CaCl_2$-Kurve liegt näher zur $SrCl_2$- als zur $MgCl_2$-Kurve, da *Ca* und *Sr* in derselben Reihe stehen. Die Kurve für $CdCl_2$ nimmt einen ganz eigentümlichen Verlauf. Übrigens wäre auch eine Übereinstimmung des Kadmiums, als Vertreters der schweren Metalle mit den leichten typischen Metallen kaum zu erwarten gewesen. Die Kurve für $AlCl_3$ verläuft unterhalb der $MgCl_2$-Kurve.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 11 (1893).

Vergleicht man Fig. 2 mit Fig. 1, so nimmt man wahr, dass die (in Fig. 2) die höchste Lage einnehmende $CdCl_2$-Kurve bei gleichem Massstabe ihren Platz unterhalb der *Li*-Kurve einnehmen muss.

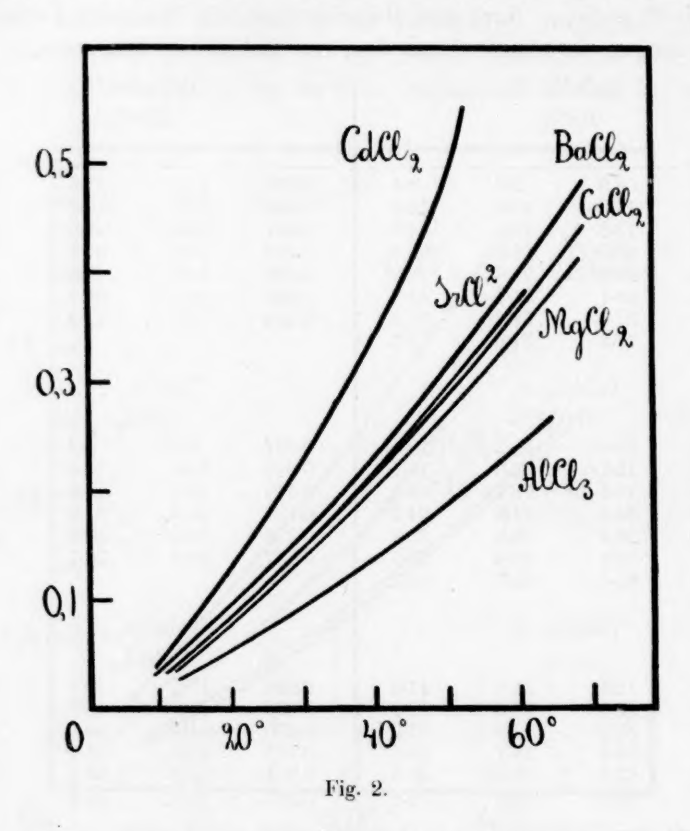


Fig. 2.

Auf Grund aller dieser Daten lässt sich folgender Satz aufstellen: Die Fähigkeit der Salze, bei gleicher Temperatur Schichtenbildung in Lösungen hervorzurufen, wächst in jeder Metallgruppe mit dem Steigen des Atomgewichts der in den Salzen vorhandenen Metalle. Diese Fähigkeit steigt mit dem Übergang von der I. zur II. Gruppe und von der II. zur III.

III. Einfluss des Säureradikals auf die Schichtenbildung.

Gleich interessant war es auch, den Einfluss des Säureradikals auf die Schichtenbildung festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die Kurven für KCl, KBr, $\frac{1}{2}KSO_4$ und KNO_3 untersucht.

Tabelle 13.

KBr

m	t_1	t_2	*t*
0·186	9·0	9·4	9·2
0·311	16·6	17·0	16·8
0·447	23·6	24·0	23·8
0·573	30·9	31·1	31·0
0·781	40·5	40·7	40·6
1·275	61·5	61·7	61·6

Tabelle 14.

$^1/_2 K_2SO_4$

m	t_1	t_2	*t*
0·204	11·9	12·1	12·0
0·327	19·2	19·4	19·3
0·482	28·2	28·4	28·3
0·624	36·4	36·7	36·6
0·873	48·9	49·1	49·0

Tabelle 15.

KNO_3

m	t_1	t_2	*t*
0·586	10·3	10·7	10·5
0·937	19·3	19·5	19·4
1·294	30·3	30·5	30·4
1·469	35·9	36·1	36·0

Nach diesen Daten wurden die entsprechenden Kurven (Fig. 3) konstruiert. Es erweist sich, dass die Kurve für KNO_3 die höchste Lage hat, darauf folgen KBr, $^1|_2 K_2SO_4$ und KCl. Für Säureradikale wächst folglich die Fähigkeit, Schichtenbildung hervorzurufen in der Reihe
$$NO_3 - Br - {}^1|_2 SO_4 - Cl.$$

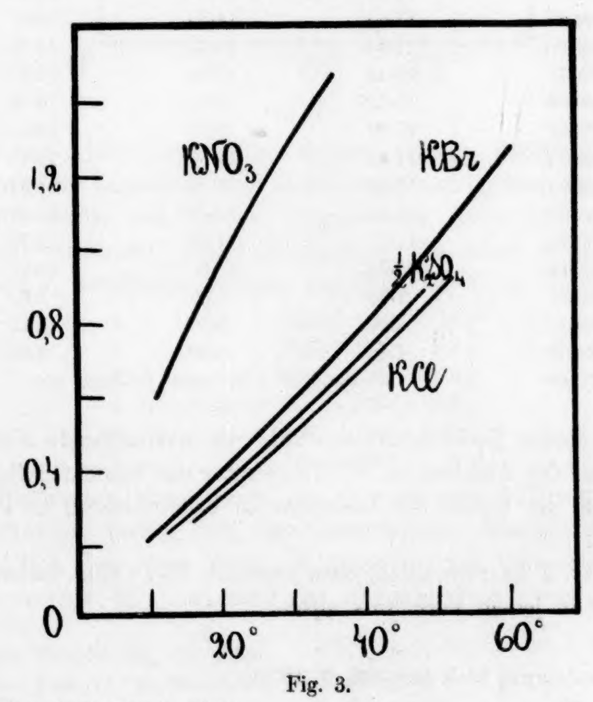


Fig. 3.

IV. Löslichkeit der Isobuttersäure in Wasser.

Im Laufe der Untersuchung lenkte der Umstand die Aufmerksamkeit auf sich, dass bei Zimmertemperatur Isobuttersäure sich anscheinend in jeglichem Verhältnis mit Wasser mischte, während bei Beilstein[1]) sich Angaben finden, nach denen 20 Teile Isobuttersäure bei 20° zur Auflösung 100 Teile Wasser benötigen. Es erschien deshalb interessant, die Kurven der gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Isobuttersäure zu bestimmen. In nach Gewicht hergestellten Lösungen von Wasser und Isobuttersäure wurde die Temperatur der Schichtenbildung beobachtet.

Tabelle 16.

% Isobuttersäure	t_1	t_2	t
16·46	oberhalb 0° erfolgt keine Trübung		
18·72	7·35	7·45	7·40
19·29	8·95	9·05	9·00
20·28	10·60	10·70	10·65
21·47	12·40	12·45	12·42
23·97	14·45	14·50	14·47
24·29	14·60	14·65	14·62
24·65	14·73	14·77	14·75
26·70	15·45	15·50	15·47
29·59	15·70	15·75	15·72
32·67	15·55	15·60	15·57
39·04	14·45	14·50	14·47
44·51	13·32	13·37	13·34
48·37	12·40	12·45	12·42
50·76	11·77	11·82	11·79
55·12	10·25	10·30	10·27
59·81	7·95	8·00	7·97
64·18	5·10	5·20	5·15
64·98	4·50	4·60	4·55
70·49	oberhalb 0° tritt keine Trübung ein.		

Nach diesen Beobachtungen wurde die nachstehende Kurve konstruiert. Auf der Abszisse ist die Temperatur der Schichtenbildung, auf der Ordinate der Gehalt der Lösungen an Isobuttersäure in Prozenten verzeichnet.

Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass oberhalb 15·7° sich Isobuttersäure mit Wasser in jedem Verhältnis mischt.

---

[1]) Linnemann, Lieb. Ann. **162**, 9 (1872).

In der Literatur finden sich noch Angaben von Rothmund[1]) und Friedländer[2]) über die Löslichkeit dieser Säure, wobei Rothmund als kritische Temperatur 24·3° angibt, während sie nach Friedländer 25·8° beträgt.

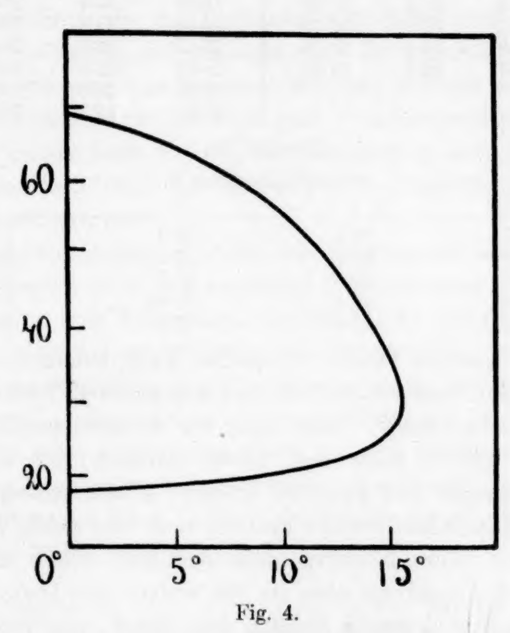


Fig. 4.

So grosse Abweichungen von meinen eigenen Beobachtungen bewogen mich, die Löslichkeit der Isobuttersäure eingehend zu studieren.

Hierfür wurde ein anderes Präparat der Säure (gleichfalls von Kahlbaum) verwendet. Nach Entwässerung der Säure mittels wasserfreiem Na_2SO_4 destillierte dieselbe wie folgt, bei $H = 765{\cdot}3$ mm:

1.	151·3—152°	53 g
2.	152 —153°	103 g
3.	153 —154°	215 g
4. Hauptfraktion	154 —155°	392 g
5.	155 —156°	178 g
6.	156 —157°	54 g.

Die Destillation ging also in den Grenzen von 6·7° vor sich, und die Hauptfraktion betrug 39% der Gesamtmenge. Dieser Umstand bewies zweifellos, dass diese Säure (II) nicht frei von Beimengungen sei. Es wurde deshalb die Löslichkeit der einzelnen Fraktionen untersucht.

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 433 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **38**, 385 (1901).

Tabelle 17.

Fraktion 1 der Säure II.

%-Gehalt d. Säurelösung	t_1	t_2	t
18·61	51·2	51·3	51·25
22·05	53·2	53·3	53·25
25·59	49·3	49·4	49·35
34·71	38·7	38·8	38·75

Tabelle 18.

Säure II, Fraktion 4 (Hauptfraktion).

% Säure	t_1	t_2	t
23·55	22·20	22·35	22·28
26·64	23·4	23·5	23·45
30·49	23·8	23·9	23·85
32·17	23·7	23·8	23·75
34·83	23·5	23·6	23·55
39·06	23·05	23·15	23·10
41·60	22·7	22·8	22·75

Tabelle 19.

Säure II, Fraktion 5.

% Säure	t_1	t_2	t
19·35	19·3	19·4	19·35
29·44	25·9	26·0	25·95
32·94	26·0	26·1	26·05
41·99	26·4	26·45	26·43
48·33	25·2	25·3	25·25

Wie man aus der Tabelle 18 ersehen kann, kommt die Löslichkeit der Hauptfraktion dem von Rothmund angegebenen Wert für die Löslichkeit der Isobuttersäure nahe. Aus der Zusammenstellung der Tabellen 17, 18 und 19 kann man leicht erkennen, wie sehr sich die kritische Temperatur und auch die kritische Zusammensetzung der Lösung ändert, je nachdem, welche Fraktion man verwendet. Augenscheinlich enthält die Säure zweierlei Beimengungen: höher und niedriger siedende, wobei sowohl die eine als die andere ihre Löslichkeit herabsetzt. Es liess sich demnach denken, dass durch wiederholtes Fraktionieren es gelingen würde, ihre kritische Temperatur zu erniedrigen. Nach zwei aufeinander folgenden Destillationen wurden in der Tat die folgenden Resultate erhalten:

Tabelle 20.

Säure II.

% Säure	t_1	t_2	t
17·82	10·0	10·1	10·05
19·04	14·0	14·1	14·05
19·83	15·8	15·9	15·85
22·70	19·8	19·9	19·85
25·15	21·6	21·7	21·65
28·50	22·8	22·9	22·85
30·25	23·1	23·2	23·15
33·86	23·2	23·3	23·25
38·30	23·1	23·2	23·15
42·07	22·8	22·9	22·85
51·40	21·5	21·6	21·55
62·45	15·8	15·9	15·85
69·08	10·0	10·1	10·05

Die kritische Temperatur ist also von 23·85° auf 23·25°, d. h. um 0·6° hinuntergegangen. Es ist jedoch unmöglich, auf diesem Wege eine vollkommene Trennung von den Beimengungen zu erzielen. Mit Säure I konnten solche Untersuchungen nicht angestellt werden, da dieselbe bei den Bestimmungen des Einflusses von Salzen auf die Schichtenbildung fast vollständig aufgebraucht war. Es sprechen aber zwei Umstände dafür, dass sie von grösserer Reinheit gewesen sein mussten als Säure II. Erstens hatte sie eine gute Siedetemperatur — zwischen 153·5—154° gingen mehr als 50% der Gesamtmenge über —, und zweitens wurde durch Destillation der Säure II eine Erniedrigung ihrer kritischen Temperatur erreicht.

Friedländer gelang es nicht, eine Fraktion mit konstantem Siedepunkt zu erhalten, trotz siebenmaligen Fraktionierens. In seinen Versuchen nahm er zwei Fraktionen, die bei 151·9—152·7° destillierten.

Für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung war es bloss von Wichtigkeit, zu beweisen, dass die Beimengungen, welche die Säure II von der Säure I unterscheiden, keinerlei Einfluss auf die bei der Schichtenbildung in einer Lösung der Säure I durch Einwirkung von Salzen beobachteten Regelmässigkeiten ausüben. Zu diesem Zweck wurde die Schichtenbildung in einer 15·05%igen Lösung der Säure II durch Einwirkung von KCl, $NaCl$ und $MgCl_2$ untersucht.

Tabelle 21.
KCl

m	t_1	t_2	t
0·252	9·6	10·0	9·8
0·379	20·8	21·1	21·0
0·527	31·6	31·8	31·7
0·997	56·7	56·9	56·8
1·113	61·6	61·8	61·7

Tabelle 22.
$NaCl$

m	t_1	t_2	t
0·276	21·5	21·7	21·6
0·439	36·0	36·2	36·1
0·634	49·2	49·4	49·3
0·675	51·5	51·7	51·6

Tabelle 23.
$MgCl_2$

m	t_1	t_2	t
0·129	23·9	24·3	24·1
0·238	43·5	43·7	43·6
0·320	55·5	55·7	55·6

Stellt man die erhaltenen Resultate graphisch dar, wobei man die Anzahl g-Moleküle des Salzes auf der Ordinate, die Temperaturen auf der Abszisse abträgt, so werden die Kurven folgende Lagen einnehmen: zu unterst die $MgCl_2$-Kurve, darauf die $NaCl$- und zu oberst die KCl-Kurve.

Es besitzt also auch in diesem Falle unter den in Frage kommenden Salzen $MgCl_2$ die grösste, KCl die geringste Fähigkeit, eine Schichtenbildung zu bewirken. Die Anordnung der Kurven ist dieselbe, wie sie auch bei Anwendung einer 16·46%igen Lösung der Isobuttersäure I erhalten worden ist.

V. Ursachen, welche die Schichtenbildung in Lösungen hervorrufen.

Bei Temperaturen unter 15·7° ist die Löslichkeit der Isobuttersäure in Wasser nur begrenzt. Eine 16·46%ige Lösung enthält als ungesättigte Lösung eine gewisse Anzahl freier Moleküle Wasser. Fügen wir nun zu einer solchen Lösung allmählich immer grössere Mengen irgend eines Salzes hinzu, so wird unsere Lösung in bezug auf die darin enthaltene Isobuttersäure gesättigt und schliesslich übersättigt sein, was sich an einer Trübung der Lösung zu erkennen gibt. Natürlich wird dazu eine um so geringere Menge eines Salzes genügen, je grössere Neigung es besitzt, sich mit den Molekülen des Lösungsmittels zu assoziieren.

Es kann folglich die Hydratation des Salzes die Ursache der Schichtenbildung sein. Von diesem Gesichtspunkte müssten daher auch die Salze nach ihrer Hydratationsfähigkeit in derselben Ordnung stehen.

Die Hydratationsneigung eines Salzes bei bestimmter Temperatur wächst in jeder Gruppe mit dem Fallen des Atomgewichts des im Salze enthaltenen Metalls. Sie wächst gleichfalls mit dem Übergang von der ersten Gruppe zur zweiten und von der zweiten zur dritten.

Die Hydratationsfähigkeit steigt für alkalische und erdalkalische Radikale in folgender Reihe:

$$Cs,\ Rb,\ NH_4,\ K,\ Na,\ Li,\ Cd,\ Ba,\ Sr,\ Ca,\ Mg,\ Al,$$

für Säureradikale besteht die Ordnung:

$$NO_3,\ Br,\ {}^1/_2\,SO_4,\ Cl.$$

Diese Folgerung ist an sich nicht neu, sie steht aber in vollkommenem Einklange mit den Ergebnissen einer ganzen Reihe von Untersuchungen verschiedener Autoren über die Eigenschaften der Lösungen einerseits[1]), und anderseits stimmt sie mit allen den Tatsachen überein, die so überzeugend zugunsten der Hypothese von der Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel sprechen.

Besonders interessant sind in dieser Beziehung die kryoskopischen

[1]) Geffcken, Diese Zeitschr. **49**, 287 (1904). — Freundlich, Diese Zeitschr. **57**, 436 (1906).

Untersuchungen von Biltz[1]) und Jones[2]). In mehr oder weniger konzentrierten Lösungen haben dieselben starke Abweichungen von den Regeln der elektrolytischen Dissociationstheorie nachgewiesen und durch Hydratbildung erklärt.

Biltz stellt die Salze in bezug auf die von ihnen bewirkten Abweichungen von den Regeln der elektrolytischen Dissociationstheorie in folgender Reihe zusammen:

Basische Radikale:

Cs, Rb, K, NH_4, *Na, Li, Ba, Sr, Cu, Zn, Mn, Ca, Co, Mg, Fe.*

Säureradikale: NO_3, *SCN, CN, Cl, Br, J.*

Die in den Arbeiten von Biltz und Jones entwickelten Ideen werden bestens durch die Regelmässigkeiten in den Anomalien bestätigt, die Tammann[3]) schon vor langer Zeit bei seinen Untersuchungen der Dampfspannungen von Lösungen bei 100° bemerkt hatte.

In den folgenden Tabellen nimmt die Anomalie in den horizontalen Reihen von links nach rechts, in den vertikalen von oben nach unten zu.

Gruppe der Alkalimetalle.

	KF	*NaF*	
NH_4Cl	*KCl*	*NaCl*	*LiCl*
NH_4SCN	*KSCN*	*NaSCN*	
NH_4Br	*KBr*	*NaBr*	*LiBr*
NH_4J	*KJ*	*NaJ*	*LiJ*

Gruppe der Erdalkalimetalle.

	$Sr(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Mg(NO_3)_2$
BaCl	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
$BaBr_2$	$SrBr_2$	$CaBr_2$	$MgBr_2$

Die grössten Anomalien zeigen demnach *LiJ* in der ersten und $MgBr_2$ in der zweiten Gruppe. Für die Kadmiumsalze ist die Reihenfolge umgekehrt: $Cd(NO_3)_2 - CdCl_2 - CdBr_2 - CdJ_2$.

$Cd(NO_3)_2$ ruft die relativ grösste Erniedrigung der Dampfspannung der Lösung hervor. Dieses erscheint um so interessanter, als nach Jones die Abweichungen von der elektrolytischen Dissociationstheorie geringer werden, wenn man *Cl* durch *Br* und durch *J* ersetzt.

Die relative Löslichkeitserniedrigung verschiedener Substanzen durch Zusatz von Salzen hat bereits mehrere Forscher beschäftigt[4]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 185 (1902).

[2]) Jones und Chambers, Amer. Chem. Journ. **23**, 89 (1900). — Jones und Getman, Diese Zeitschr. **46**, 244 (1903); **49**, 385 (1904).

[3]) Mém. de l'Acad. des sciences de St. Pétersbg. **7**, 35 (1887).

[4]) Geffcken, Diese Zeitschr. **49**, 287 (1904). — Lewin, Diese Zeitschr. **55**, 513 (1906). — Ssetschenoff, Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889). — Steiner, Wied.

Die Arbeit von Lewin bringt eine Zusammenstellung der Resultate ihrer Beobachtungen. Es stellt sich heraus, dass unter den Alkaliradikalen *Na* die grösste Löslichkeitserniedrigung hervorbringt, darauf folgen *K* und NH_4. Die Säureradikale lassen sich nach zunehmendem Einfluss, wie folgt, ordnen:

$$NO_3,\ Cl,\ {}^1/_2SO_4,\ {}^1/_2CO_3.$$

Nach Biltz drückt sich die zunehmende Fähigkeit der Alkaliradikale, die Löslichkeit eines Körpers herabzusetzen, in folgender Reihe aus:

$$Cs,\ NH_4,\ Rb,\ Li,\ K,\ Na.$$

Die relative Energie, mit der sich ein Salz mit den Molekülen des Lösungsmittels associiert, kann man einigermassen beurteilen, indem man die molekularen Lösungswärmen miteinander vergleicht. Die molekulare Lösungswärme eines Salzes ist im allgemeinen um so grösser, je mehr es in seinem Verhalten von den Regeln der elektrolytischen Dissociationstheorie abweicht. In den folgenden Tabellen sind die beim Auflösen erhaltenen Wärmeeffekte, in Joule[1]) ausgedrückt, angegeben.

	NO_3	Cl	Br	J
K	— 36	— 13	— 21	— 21
NH_4	— 26	— 17	— 18	— 15
Na	— 21	— 5	— 1	+ 5
Li	+ 1	+ 35		

	Ba	Sr	Ca	Mg
Cl	+ 9	+ 46	+ 73	+ 150

Einige Forscher haben zur Lösung der Frage über die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz einen andern Weg eingeschlagen, indem sie die Färbungen der Lösungen beobachteten. Bekanntlich verändern gewisse Salzlösungen ihre Farbe je nach der Konzentration der Lösung:

	Konzentrierte Lösung	Verdünnte Lösung
$CoCl_2$	purpurot	rot
$CuCl_2$	olivengrün	blau
$CuBr_2$	dunkelbraun	blau

Ann. **52**, 275 (1894). — Roth, Diese Zeitschr **24**, 114 (1897). — Braun, Diese Zeitschr. **33**, 721 (1900). — Gaus, Z. f. anorg. Ch. **25**, 236 (1900). — Rothmund und Wilsmore, Diese Zeitschr. **40**, 611 (1902). — Biltz, Diese Zeitschr. **43**, 41 (1903). — Knopp, Diese Zeitschr. **48**, 97 (1904). — Raoult, Ann. Chim. Phys. **1**, 262 (1888). — Gordon, Diese Zeitschr. **18**, 1 (1895). — Euler, Diese Zeitschr. **31**, 360 (1899); **49**, 303 (1904). — Rothmund, Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900). — Abegg und Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40**, 84 (1902). — Fox, Diese Zeitschr. **41**, 458 (1902). — McLauchlan, Diese Zeitschr. **44**, 600 (1903). — Euler, Diese Zeitschr. **49**, 303 (1903).

[1]) Biltz, Diese Zeitschr. **40**, 211 (1902).

Lewis[1]) gibt für die in der Lösung stattfindende Wechselwirkung folgendes Schema an:

$$CuBr_2 + n(H_2O) \rightleftarrows CuBr_2(H_2O)_n \rightleftarrows Cu(H_2O)^{\cdot\cdot}_n + 2\,Br'.$$

Die Reaktion kann hierbei unter zwei Bedingungen von rechts nach links gehen: 1. beim Steigen der Konzentration des *Br* und 2. bei Verminderung der aktiven Wassermenge. Das Hinzufügen von Bromid vergrössert einerseits die Konzentration der *Br*-Ionen und anderseits auch die aktive Menge H_2O. Wesentlich für mich ist, dass bei Zusatz von *KBr*, *NaBr*, NH_4Br und *LiBr* das letztere die stärkste Farbeveränderung der Lösung hervorbringt, wie es ja auch die Siedetemperatur derselben am meisten herabdrückt.

Garrard und Oppermann[2]) versuchten, nach der Veränderung der Konzentration bei der Elektrolyse zu einem Schluss über die Hydratation zu gelangen. Fügt man nämlich zur Lösung eines Elektrolyten einen Nichtelektrolyten hinzu, so lässt sich nach einer gewissen Dauer der Stromwirkung eine Veränderung der Konzentration des Nichtelektrolyten konstatieren, wenn die Ionen gebundenes Wasser mit sich hinübertragen. Es wurden starke Säuren in Gegenwart von B_2O_3 untersucht. Bei der Annahme, dass *H* nicht hydratisiert sei, resultierten für die Zahl der gebundenen Moleküle Wasser folgende Zahlen:

NO_3	Br	$\frac{1}{2}SO_4$	Cl
2·5	4	4·5	5

Die Regelmässigkeiten, die man in relativer Fähigkeit der Salze sich mit Molekülen des Lösungsmittels zu associieren wahrnimmt, tragen keinen zufälligen Charakter; es besteht im Gegenteil für ein jedes Ion ein bestimmter gesetzmässiger Zusammenhang zwischen seiner Befähigung zur Komplexbildung und seiner Elektroaffinität. Abegg und Bodländer[3]) haben zuerst diese Regel in bestimmter Weise ausgesprochen. Die Neigung zur Komplexbildung ist bei einem Ion im allgemeinen eine um so grössere, je geringer seine Elektroaffinität ist. Die letztere Grösse wird durch Bestimmung der Stromspannung ermittelt, welche zur Ausscheidung des Ions aus seiner Normallösung notwendig ist. Dank den Arbeiten von Wilsmore[4]) besitzen wir eine entsprechende Skala:

K	3·20	*Ba*	2·82	*J*	— 0·52
Na	2·82	*Sr*	2·77	*Br*	— 0·993
		Ca	2·56	*Cl*	— 1·417
		Mg	2·54		

[1]) Lewis, Diese Zeitschr. **52**, 224 (1906).
[2]) Göttinger Nachr. 1900, 86. [3]) Z. f. anorg. Ch. **20**, 453 (1899).
[4]) Diese Zeitschr. **35**, 315 (1900).

Aus allen diesen Zahlen ersieht man, dass die Reihenfolge der Metalle bezüglich ihres Einflusses überall dieselbe ist. Bei den Anionen ist hingegen die Reihenfolge $^1/_2 SO_4'' - Cl$ bei Garrard-Oppermann und mir eine andere, als in den übrigen Fällen.

Schlussfolgerungen.

1. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sprechen überzeugend zugunsten der Association der Moleküle der gelösten Substanz mit denen des Lösungsmittels.

2. Der respektiven Neigung zur Hydratbildung nach stehen die Salze in einer Ordnung, welche vom Atomgewicht des im Salze enthaltenen Metalls, wie auch von dessen Valenz abhängig ist.

3. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den von andern Autoren auf andern Wegen erhaltenen Ergebnissen überein.

Diese Arbeit ist ausgeführt worden auf den Vorschlag von Herrn Prof. D. P. Konowaloff, dem der Verfasser hiermit seinen aufrichtigen Dank ausspricht.

St. Petersburg, den 8. Januar 1907.

Energieänderungen, die bei der Verdünnung von Zink- und Kadmiumamalgamen auftreten[1].

Von

Theodore William Richards und **George Shannon Forbes**[2].

(Mit 10 Figuren im Text.)

Mit diesem Gegenstand haben sich schon verschiedene Forscher beschäftigt. Vor beinahe fünfzig Jahren veröffentlichte ein französischer Physiker Gaugain[3]) eine Mitteilung über die Untersuchung einer Voltaschen Säule, deren „negatives Metall" aus verdünntem Zink- oder Kadmiumamalgam bestand. Bald darauf erschien eine ausführliche Abhandlung von M. E. Becquerel[4]) über „das Entstehen von Elektrizität in Voltaschen Säulen". Sein experimentelles Geschick und seine scharfsinnige Auslegung der Versuchsergebnisse sind für die damalige Zeit bemerkenswert. Die Fortschritte, die in der experimentellen und theoretischen Behandlung der Amalgame in den nächsten 30 Jahren gemacht wurden, waren gering.

1863 kam Crova[5]) zu dem Ergebnis, dass Amalgame, die 1—5% Zink enthielten, an die Stelle des Zinks in der Daniellkette treten konnten, ohne dass sich dadurch die elektromotorische Kraft änderte.

Sechzehn Jahre später sammelten Hockin und Taylor[6]) ein umfangreiches Beobachtungsmaterial über das elektrische Verhalten von festen und flüssigen Amalgamen. Leider ist ihre Originalabhandlung unzugänglich. Diese scheint aber die theoretischen Kenntnisse über den Einfluss der Konzentration nicht wesentlich erweitert zu haben.

Drei Jahre darauf veröffentlichte Helmholtz[7]) seine meisterhafte

---

[1]) Eine ausführlichere Mitteilung über diese Untersuchung befindet sich unter Druck als 56. Veröffentlichung des Carnegie Institution of Washington.

[2]) Übersetzt von H. Freundlich.

[3]) Compt. rend. **42**, 430 (1856).

[4]) Ann. Chim. Phys. **48**, 266 (1856).

[5]) Ann. Chim. Phys. **68**, 458 (1863).

[6]) Journ. Soc. Tal. **8**, 282 (1879); „The Voltaic Cell" von Park Benjamin S. 148–151.

[7]) Auszug, Chem. Zentralbl. 1882, 648.

Abhandlung: „Über galvanische Ströme, verursacht durch Konzentrationsunterschiede“. Auf Grund der Beziehung der Dampfdrucke über zwei verschiedenen wässerigen Lösungen eines gegebenen Elektrolyten wird die elektromotorische Kraft zwischen ihnen berechnet. Es wird auch darauf hingewiesen, dass sich die letztere mit der absoluten Temperatur ändern müsse. Die an Ketten mit Kupfer- und Zinksulfat gemessenen Werte stimmten mit den vorausgesagten gut überein.

Elemente, deren eine Elektrode aus einem konzentrierten Amalgam, deren andere aus verdünntem bestand, mit einer Metallsalzlösung als Zwischenelektrolyten, scheinen bis zu diesem Zeitpunkt, ja noch weitere acht Jahre lang völlig vernachlässigt worden zu sein, obwohl sie Konzentrationsketten mit wässerigen Lösungen durchaus entsprechen. Das Ziel Gaugains, Becquerels und der andern Forscher war immer, die galvanische Zelle als praktische Elektrizitätsquelle zu verbessern. Wenn sie daher das eigentümliche Verhalten der Amalgame zu erklären versuchten, betrachteten sie diese immer für sich in ihrer Beziehung zum Kupfer, Platin, Zink oder reinem Quecksilber, nie in ihrer Beziehung zueinander. Dass durch solche Überlegungen kein rechter Fortschritt kommen konnte, ist verständlich.

Lindeck[1]) bestimmte 1888 das Potential verschiedener Zink-, Kadmium-, Blei-, Zinn- und Silberamalgame gegen amalgamiertes Zink in Zinksulfatlösung. Seine Messungen an Zink- und Silberamalgamen sind vor allem wichtig.

Im folgenden Jahr mass Ramsay[2]) die Molekulargewichte fast aller bekannten Metalle, indem er den Dampfdruck des Quecksilbers über ihren Amalgamen bestimmte. Im allgemeinen waren seine Ergebnisse mit den für die verschiedenen Metalle angenommenen Atomgewichten im Einklang. Doch waren die Werte für Natrium und Calcium fraglos kleiner, was die Möglichkeit einer weitern Zerteilung ihrer Atome nahelegte und deshalb bei einigen Vertretern der Atomtheorie Beunruhigung hervorrief.

Im selben Jahre veröffentlichte Nernst[3]) seine wohlbekannte, grundlegende Abhandlung über: „Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen“. Beschäftigte sie sich auch nicht mit Amalgamketten im besondern, so war doch ihre Anwendbarkeit auf diese offenkundig.

Eine vollständige Theorie der Amalgam-Konzentrationsketten und, wie man auf Grund derselben das Molekulargewicht der Metalle fest-

---

[1]) Wied. Ann. **35**, 311 (1888).

[2]) Journ. Chem. Soc. **55**, 521 (1889).

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 129 (1889).

stellen könnte, entwickelte v. Türin[1]) im April 1890. Er betrachtete zunächst Ketten des Typus: Quecksilber, Merkurosalz, Amalgam.

Mit Hilfe der drei Jahre vorher von van 't Hoff[2]) entwickelten osmotischen Theorie gelangte er für die elektromotorische Kraft E zu der Gleichung:

$$E = 1{\cdot}728 . 10^{-4} \left(\frac{n}{V}\right) \frac{T}{273},$$

wo T die absolute Temperatur und $\frac{n}{V}$ die Anzahl Kilogrammoleküle Metall im Kubikmeter Quecksilber bedeuten.

Eine Kette des Typus: konzentriertes Zinkamalgam, Zinksulfat, verdünntes Zinkamalgam verlangt eine andere mathematische Behandlung. Unter Hinweis auf die Analogie zwischen diesem Element und den von Helmholtz untersuchten Ketten gelangte v. Türin zu der Formel:

$$E = 9{\cdot}5636 . 10^5 \, Tqk \lg \frac{c_2}{c_1},$$

wo q das elektrochemische Äquivalent des Zinks, k das Verhältnis der Molekulargewichte von Quecksilber und Zink, und $\frac{c_2}{c_1}$ das Konzentrationsverhältnis der Amalgame ist. Diese recht tüchtige Arbeit wird durch einige kleine Irrtümer etwas entstellt und enthält keine experimentellen Angaben zur Prüfung der abgeleiteten Gleichungen. Sie gewährleistet v. Türin die Priorität, was die Aufstellung einer zutreffenden Theorie der Amalgamketten betrifft, wenn auch wahrscheinlich G. Meyer[3]) unabhängig einen beträchtlichen Teil derselben bereits ausgearbeitet hatte.

Dieser Forscher veröffentlichte im Mai 1890 eine Abhandlung über: „Die elektromotorischen Kräfte zwischen Glas und Amalgamen". Bei hohen Temperaturen verhielt sich das Glas wie ein Elektrolyt, und er konnte Ketten des Typus: Quecksilber, Glas, Natriumamalgam messen.

Indem er die Potentialdifferenzen zweier Ketten, die Amalgame verschiedener Konzentration enthielten, voneinander abzog, berechnete er die elektromotorische Kraft verschiedener Elemente des Typus: verdünntes Natriumamalgam, Glas, konzentriertes Natriumamalgam. Er zeigte, dass der in solch einer Kette stattfindende Vorgang umkehrbar ist, und wies darauf hin, dass die elektromotorische Kraft, falls die Verdünnungswärme zu vernachlässigen ist, der absoluten Temperatur pro-

[1]) Diese Zeitschr. **5**, **340** (1890).
[2]) Diese Zeitschr. **1**, **481** (1887).
[3]) Wied. Ann. **40**, **244** (1890).

portional sein müsste. Aber sein Versuch, die von Helmholtz niedergelegten Grundsätze anzuwenden, war unzureichend und stimmte, soweit er reichte, nicht mit den Versuchsergebnissen überein. In einer Nachschrift zu dieser Abhandlung erwähnte er die Arbeit von v. Türin und betonte, dass er seit zwei Monaten mit der Bestimmung von Molekulargewichten des Zinks und Kadmiums in Quecksilber nach einer sehr ähnlichen Methode beschäftigt sei. Beide entsprächen den betreffenden Atomgewichten, und eine weitere Untersuchung sei im Gange.

Im November desselben Jahres zeigte v. Türin[1]) in einem vor der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag, dass seine theoretischen Ergebnisse durch die Messungen Lindecks bestätigt werden. Er wies darauf hin, dass alle in der betreffenden Arbeit untersuchten Metalle einatomig seien, und machte auf den Zusammenhang der Ramsayschen[2]) Versuche mit der vorliegenden Frage aufmerksam. Von diesem Vortrag erschien zur Zeit kein Referat in irgend einer deutschen Zeitschrift. Im Februar 1891 verbesserte und erweiterte v. Türin[3]) seine erste Mitteilung, ohne aber die Lindecksche Arbeit zu erwähnen.

Drei Monate später veröffentlichte G. Meyer[4]) seine wohlbekannte Untersuchung über: „Molekulargewichte einiger Metalle" und wiederholte seinen Anspruch, bezüglich der Bestätigung der theoretischen Formeln durch das Experiment die Priorität zu besitzen. Er entwickelte dann auf Grund der Betrachtung der osmotischen Arbeit bei einem umkehrbaren Kreisprozess die Gleichung für Zinkamalgamketten — eine Behandlungsweise, die etwas unmittelbarer ist als die v. Türins.

In der Formel:

$$E = 1{\cdot}908 \frac{q}{m} T \lg \frac{c_1}{c_2}$$

ist q das elektrochemische Äquivalent in Grammen, m das Molekulargewicht des im Amalgam enthaltenen Metalls. Die elektromotorische Kraft zwischen verdünnten Amalgamen von Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Kupfer und Natrium wurde mit ziemlicher Genauigkeit gemessen. Das Ergebnis, dass diese Metalle, Natrium eingeschlossen, in Quecksilberlösung einatomig seien, schien wohlbegründet. Auf die Versuche Ramsays an Natrium hinweisend, glaubt Meyer sie deshalb nicht haben

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 141 (1891).
[2]) Journ. Chem. Soc. **55**, 521 (1889).
[3]) Diese Zeitschr. **7**, 221 (1891).
[4]) Diese Zeitschr. **7**, 477 (1891).

bestätigen zu können, weil die Temperatur, bei der er meist arbeitete, zu niedrig gewesen sei.

In seiner Besprechung der Meyerschen Arbeit machte v. Türin[1]) auf seinen vor der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag aufmerksam, ohne aber Meyers vorläufige Mitteilung in Wiedemanns Annalen zu erwähnen.

Die Beziehung der speziellen Gleichungen von v. Türin und Meyer zu der allgemeinen Gleichung von Nernst:

$$E = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{P}{p}$$

ist ohne weitere Erörterung hinreichend klar.

In den sieben folgenden Jahren ruhte die Untersuchung auf diesem Gebiet, und die Ursache für die voneinander abweichenden Resultate von Meyer und Ramsay beim Natrium blieben noch unerklärt.

Schoeller[2]) stellte im Jahre 1898 verschiedene Natrium- und Baryumamalgame elektrolytisch her, mass ihr Potential gegen Normalelektroden und bestimmte analytisch ihre Konzentration. Je ein Paar derartiger Messungen an beiden Metallen gestattete die Berechnung der elektromotorischen Kraft der entsprechenden Amalgamkette durch Subtraktion. Sie stimmte in beiden Fällen unter der Annahme der Einatomigkeit des Natriums und Baryums mit dem von der logarithmischen Formel verlangten Potential gut überein. Diese Untersuchung war aber wenig genau und liess die genannte Frage im Grunde ungelöst.

Im Oktober 1898 legten Richards und Lewis[3]) der amerikanischen Akademie ihre Untersuchung über Zink- und Kadmiumamalgame vor. Genaue Bestimmungen der elektromotorischen Kraft lehrten, dass Zinkamalgam bis zu einer Konzentration von 1%, Kadmiumamalgam bis zu einer von 3% den Gesetzen der verdünnten Lösungen mit beträchtlicher Genauigkeit folgten. Weder die Konzentration des Elektrolyten, noch die Natur seines Anions beeinflusste irgendwie die Resultate, und die Potentiale waren der absoluten Temperatur nahezu proportional. Der zweite und dritte Punkt war vorher noch nicht experimentell bestätigt worden, obwohl die Ableitung der Formel sie voraussetzten. Auf Grund der Versuchsergebnisse wurden auch die Amalgamationswärmen für Zink und Kadmium berechnet, und zwar aus den Temperaturkoeffizienten der Ketten vom Typus: elektrolytisches Zink, Zinksulfat, Zinkamalgam. Das Ergebnis für Zink stand mit dem kalori-

[1]) Diese Zeitschr. **8**, 141 (1891).
[2]) Chem. Zentralbl. 1899 I, 16; Zeitschr. f. Elektrochem. **5**, 259 (1899).
[3]) Proc. Amer. Acad. **34**, 91 (1898).

metrischen Wert Favres[1]) so gut im Einklang, dass auch auf den für Kadmium erhaltenen Wert Vertrauen gesetzt wurde.

Eine weitere wichtige Untersuchung wurde von Cady[2]) im Dezember desselben Jahres veröffentlicht. Seine Versuche an Natrium- und Calciumamalgamen (die erstern waren konzentrierter als die Meyerschen) führten zu Molekulargewichten der beiden Metalle, die in überraschender Weise mit den Ramsayschen Resultaten übereinstimmten. Er mass dann Q, die Verdünnungswärme des Natriumamalgams, und fand, dass ihre Umwandlung in elektrische Energie für den ungewöhnlich hohen Potentialwert der entsprechenden Kette verantwortlich gemacht werden könnte. Mit andern Worten: die Gleichung Meyers muss in einem solchen Falle durch die Gleichung:

$$vEF = Q + RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

ersetzt werden.

Ramsays Natriumwert konnte mit Hilfe einer ähnlichen Behandlungsweise in den normalen verwandelt werden. Cady zeigte ferner, dass die elektromotorische Kraft zwischen Zinnamalgamen in Natriumstannatlösungen, also bei vierwertigem Zinn, halb so gross ist wie in Stannochloridlösung. Lewis gelangte unabhängig in einer in den Proceedings of the American Academy (**35**, 1899) veröffentlichten Mitteilung auf Grund thermodynamischer Überlegungen zu derselben Gleichung.

Cadys Arbeit veranlasste Trevor[3]), eine verwickelte Behandlung der Temperaturkoeffizienten von Amalgamketten auszuarbeiten. Diese Abhandlung ist vom rein mathematischen Standpunkt aus wertvoll, aber das zur Prüfung seiner Annahmen nötige experimentelle Material ist zurzeit noch nicht erreichbar.

Den nächsten theoretischen Fortschritt brachte Haber[4]), der auf die Notwendigkeit hinwies, eine neue Korrektur an dem für Natriumamalgamketten berechneten Potential anzubringen. Wenn Natrium sich in Quecksilber unter Bildung von $NaHg_6$ löst, so muss der von Meyer beschriebene umkehrbare Kreisprozess um einen vierten Schritt erweitert werden, nämlich um das umkehrbare Auspressen von sechs Molen

---

[1]) Jahns Grundriss der Elektrochemie S. 8.

[2]) Journ. Phys. Chem. **2**, 551 (1898). Auf eine später an Cadys Arbeit angebrachte Korrektur muss aufmerksam gemacht werden, ohne die sie in einem Punkt unvollständig und irrig wird. Journ. Phys. Chem. **3**, 107 (1899).

[3]) Journ. Phys. Chem. **3**, 95 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **41**, 399 (1902).

Quecksilber aus dem verdünnten Amalgam und der umkehrbaren Aufnahme desselben durch das konzentrierte. Durch diese Überlegung wird die berechnete elektromotorische Kraft etwas grösser; aber Haber wies darauf hin, dass die Korrektion kleiner ist als der wahrscheinliche experimentelle Fehler in Meyers Ergebnissen. Die Möglichkeit, dass diese Verbindung die ungewöhnlichen osmotischen Drucke verursacht, wurde nicht berücksichtigt und auch kein neues experimentelles Material beigebracht. Haber schliesst seine Abhandlung mit der Aufforderung, man möchte genauere Versuche an Konzentrationsketten anstellen, um seine theoretischen Ableitungen zu prüfen.

In demselben Jahre untersuchte H. C. Bijl[1]) in einer ausführlichen, interessanten Abhandlung Natur und Verhalten von Kadmiumamalgamen. Er entwarf Diagramme, die den Einfluss von Konzentration und Temperatur auf gewöhnliche Kadmiumelemente erkennen lassen; seine Potentiale scheinen bis auf $^1/_{10}$ Millivolt zuverlässig zu sein, ein Beweis von sehr genauem Arbeiten, wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, die feste Amalgame bieten. Ferner zeigte er, dass, wenn feste und flüssige Kadmiumamalgame in einem heterogenen Gleichgewicht miteinander stehen, beide Phasen die gleiche elektromotorische Kraft zeigen, und berechnete schliesslich einige Amalgamierungs- und Kristallisierungswärmen nach der Methode von Richards und Lewis. Dank der Verwickeltheit der untersuchten Erscheinungen ist Bijls Behandlungsweise der Ergebnisse notwendig eine empirische und erweitert unsere theoretischen Kenntnisse der Konzentrationseinflüsse nur wenig.

Roozeboom und van Heteren[2]) bestimmten im Jahre 1903 gleichfalls nach der Methode von Richards und Lewis die Amalgamierungswärme des Zinns zu 3·000 Kal.

Der vorliegende Gegenstand erfuhr eine verständnisvolle theoretische Behandlung auf Grund der Phasenregel durch W. Reinders[3]) in dem gleichen Jahre.

Die neueste Abhandlung auf diesem Gebiet ist die von J. F. Spencer[4]), die nach Vollendung des grössten Teils der vorliegenden Arbeit erschien. Die Untersuchung zeichnet sich durch die geistreiche Methode aus, die Amalgame herzustellen; aber Spencer bemühte sich nicht, grosse Genauigkeit zu erreichen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 641 (1902).
[2]) Chem. Zentralbl. 1903, II, 866.
[3]) Diese Zeitschr. **42**, 225 (1903).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 681 (1905).

Ziel und Umfang der vorliegenden Untersuchung.

Die vorausgehende Übersicht gibt einen Umriss der gegenwärtigen Theorie der Amalgamketten. Kein Teil dieser Theorie ist bisher mit der Genauigkeit bestätigt worden, wie sie unsere jetzige Kenntnis der absoluten Einheiten gestatten würde. Wie weit die Cadysche Gleichung gilt, ist noch immer etwas zweifelhaft, und Habers Überlegungen fehlt noch immer die entsprechende experimentelle Stütze. Noch weit erwünschter ist eine Prüfung der Frage, wie genau das Gasgesetz bei unendlicher Verdünnung gültig ist. Dies Gesetz ist ein Eckstein der neuern Thermodynamik, aber man schliesst auf seine genaue Gültigkeit mehr auf Grund von Extrapolationen und Analogieschlüssen als auf Grund experimenteller Daten. Diese und minder wichtige Überlegungen veranlassten uns, die vorliegende Untersuchung in Angriff zu nehmen.

Um diese Aufgaben irgendwie vollständig zu lösen, müssen die elektrischen Messungen auf ein Hunderttausendstel Volt genau und die kalorimetrischen Bestimmungen der Verdünnungswärme in entsprechender Weise zuverlässig sein. Auf dem Boden solcher Daten kann ein ausgesprochener Fortschritt erzielt werden.

Es scheint kein Grund vorzuliegen, weshalb ein Potential bei einer gegebenen Konzentration eines flüssigen Amalgams bei konstanter Temperatur nicht eindeutig definiert sein sollte, wenn alle sekundären Einflüsse ausgeschlossen sind. Die meisten festen Stoffe allerdings geben wegen ihrer wechselnden Oberflächenenergie keine sehr scharf definierten Potentiale und kommen deshalb für die vorliegende Untersuchung nicht in Betracht.

Natriumamalgame fallen zwar wegen ihres eigentümlichen Verhaltens auf, lassen sich aber schwer in einem Zustand frageloser Reinheit darstellen und reagieren heftig mit wässerigen Lösungen. In unveröffentlichten Versuchen des Jahres 1899 bemühten sich Richards und Lewis vergebens, einen indifferenten Elektrolyten für diese Ketten aufzufinden. Die Methode von Reuter[1]), der mit alkoholischen Lösungen bei -80^0 arbeitete, ist für eine genaue Untersuchung wenig zweckmässig. Daher wurden Zink- und Kadmiumamalgame, die keinem dieser Vorwürfe ausgesetzt zu sein scheinen, als bestgeeignet für diese Untersuchung gewählt. Zwar schienen vorläufige Versuche nach der Methode von Richards und Lewis auf eine geringe Reaktion mit wässerigen Sulfatlösungen hinzudeuten, selbst wenn diese vorher mit

[1]) Chem. Zentralbl. 1902, II, 1290.

einer andern Probe des Amalgams in Berührung gestanden hatten. Aber dieser Einfluss wies sich schliesslich als eine Oxydation aus, und er wurde in einer bald zu beschreibenden Art und Weise ausgeschlossen.

Die Werte der Konstanten.

Was zunächst die Potentialmessungen betrifft, so mögen die Grössen, die den Wert π in der einfachen Formel:

$$\pi \nu F = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

bestimmen, mit Rücksicht darauf erörtert werden, wie weit die für sie gewählten numerischen Werte bei einer absoluten physikalischen Betrachtungsweise identifiziert werden können. Von jetzt ab soll π statt E die elektromotorische Kraft bezeichnen im Einklang mit der allgemeinen, modernen Schreibweise.

Bei der Ableitung der Gleichung für einatomige Metalle ist ν als Wertigkeit des Metallions im Zwischenelektrolyten definiert. Cadys[1]) Ergebnisse stimmen innerhalb seiner experimentellen Fehlergrenzen, für die beiden Wertigkeitsstufen des Zinns mit dieser Voraussetzung überein. Man kann sich kaum vorstellen, dass die Wertigkeit des Zink- und Kadmiumions in einer Sulfatlösung einen andern Wert als 2 haben könnte; diese Zahl wird daher in allen Berechnungen, in denen ν vorkommt, benutzt werden.

Richards und Heimrod[2]) haben vier der besten Bestimmungen des elektrochemischen Äquivalents des Silbers mit Berücksichtigung kleiner chemischer Fehlerquellen korrigiert. Die neuen Werte waren praktisch identisch, trotz der grossen Verschiedenheit der Methoden, nach denen die beobachtete Stromstärke auf absolute Einheiten zurückgeführt wird. Guthe[3]) kam neuerdings zum gleichen Ergebnis. Daher verdient der Schluss, dass 96580 Coulombs mit einem Grammäquivalent Silber verbunden sind, grosses Vertrauen. Richards, Collins und Heimrod[4]) und Richards und Stull[5]) haben die allgemeine Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes auf die denkbar festeste Grundlage gestellt. Daher kann derselbe Wert $F = 96580$ mit beträchtlicher Sicherheit für ein Grammäquivalent Zink benutzt werden.

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 558 (1898).
[2]) Proc. of the Americ. Acad. **37**, 415 (1902). — Diese Zeitschr. **41**, 302 (1902).
[3]) Phys. Rev. **19**, 138 (1904).
[4]) Proc. of the Americ. Acad. **35**, 123 (1899). — Diese Zeitschr. **32**, 321 (1900).
[5]) Proc. of the Americ. Acad. **38**, 409 (1902). — Diese Zeitschr. **42**, 621 (1903).

Dieser Wert hat den gewöhnlich für das Atomgewicht des Silbers angenommenen Wert von 107·93 zur Grundlage, und er muss um 0·04% verkleinert werden, wenn man das Atomgewicht des Silbers gleich 107·89 annimmt.

Die Konstante R ist durch die Grösse $\frac{PV}{T}$ definiert, die man in Mayer für ein g-Molekül eines idealen Gases bei beliebiger Temperatur ausdrückt. Die neueste Untersuchung von Daniel Berthelot[1]) macht es wahrscheinlich, dass V bei 760·00 mm Druck unter dem 45. Breitengrad auf Meereshöhe den Wert von 22·412 Litern hat, und dass 0° $A = -273{\cdot}08$ C ist. Diese Werte werden daher den Berechnungen, die ein ideales Gas betreffen, zugrunde gelegt werden mit dem Bewusstsein, dass ein Fehler von 0·1% zwar unwahrscheinlich, aber doch möglich ist.

Auf dieser Grundlage ergibt sich:

$$R = \frac{76{\cdot}00 . 13{\cdot}596 . 980{\cdot}6 . 22{\cdot}412}{273{\cdot}08 . 10000000} = 8{\cdot}316 \text{ Mayer.}$$

Es sei bemerkt, dass die Barometerhöhe und die Beschleunigung durch die Schwere Grössen sind, die man schwer genau bestimmen kann, aber sie können kaum so unsicher sein wie V.

Bei der Anwendung der Gleichung $\pi v F = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$ muss der genannte Wert von R mit T, der Temperatur der Kette auf die Wasserstoffskala bezogen, multipliziert werden. Auf dem Teil der Skala, der in der folgenden Arbeit in Betracht kommt, sind diese Ablesungen durchaus mit den entsprechenden thermodynamischen Temperaturen vergleichbar. Eine Unsicherheit kann also durch die Einführung dieses Faktors in die Formel nicht verursacht werden. Wenn man die Temperatur auf ein Hundertstel Grad genau bestimmt, so wird der Wert von $\frac{T_1}{T_0}$ auf ein Dreissigtausendstel sicher. Dies ist eine weit grössere Genauigkeit, als wie man sie bei der Bestimmung der übrigen Grössen, aus denen π berechnet wird, erreichen kann.

Die grösste experimentelle Unsicherheit liegt im Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$, dies kann auch gleich $\frac{v_2}{v_1}$ geschrieben werden, wo v_1 und v_2 die Volumina bedeuten, die je von einem g-Molekül des gelösten Metalls in den beiden Amalgamen eingenommen werden. Die Zahl der g-Moleküle Quecksilber kommt in beiden Fällen nicht in Betracht.

---

[1]) Trav. et Mem. du Bureau internat. des poids et mesures **13**, 113 (1903). — Z. f. Elektroch. **10**, 621 (1904).

Man kann leicht zeigen, dass π um 0·00001 Volt falsch wird, wenn das Konzentrationsverhältnis um 0·1% falsch ist. Einige ernstliche Schwierigkeiten, die einer so genauen Bestimmung des Verhältnisses im Wege stehen, sollen jetzt erörtert werden.

Die Dichte von Amalgamen.

Frühere Forscher scheinen bei der Herstellung eines neuen Amalgams von der Konzentration c_2 einfach ein Gewicht W des Amalgams von der Konzentration c_1 mit einem Gewicht nW Quecksilber gemischt und dann $\frac{c_1}{c_2} = n + 1$ gesetzt zu haben.

Bei einer genauen Arbeit ist diese Annahme unzulässig, wie die nachfolgende Untersuchung der Dichten von Zink- und Kadmiumamalgamen lehrt.

Das für diesen Zweck benutzte Zink wurde durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung aus dem „chemisch reinen" Zinksulfat des Handels gewonnen und dann mit verdünntem Ammoniak, destilliertem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen; es wurde in einem Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, um allen Ätherdampf zu entfernen. Das Quecksilber wurde mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und dann durch ein mit verdünnter Salpetersäure gefülltes Rohr[1]) tropfen gelassen. Die Metalle wurden in ein mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Rohr gewogen, mit verdünnter Schwefelsäure bedeckt und so lange geschüttelt, bis sich das ganze Zink aufgelöst hatte. Die Schwefelsäure wurde abpipettiert, mit Ammoniak neutralisiert und ihr Zinkgehalt durch Titration mit einer $K_4Fe(CN)_6$-lösung bestimmt, bei der 1 ccm 0·003 Gramm Zink entsprach. Eine entsprechende Korrektur wurde dann an dem eingewogenen Zink angebracht.

Das Pyknometer war ein Sprengelsches, wie es von Ostwald[2]) modifiziert worden ist; es fasste 5 ccm und hatte Kapillaren von 1 mm Durchmesser. Es wurde erst mit Reinigungsflüssigkeit behandelt, dann gründlich ausgewaschen, mit Alkohol und Äther getrocknet und abgesaugt. War alles vorbereitet, so wurde das Amalgam rasch mit Filtrierpapier getrocknet und in das Pyknometer gesogen; die hierbei auftretende Oxydation war zu gering, als dass sie die Dichte des Amalgams hätte beeinflussen können. Darauf wurde das Pyknometer eine

---

1) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 131.

2) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 142.

Viertelstunde lang in ein grosses, mit Wasser von gegebener Temperatur gefülltes Becherglas gehängt, das überschüssige Amalgam dann durch eine äusserst feine Kapillare entfernt, das Glas mit einem reinen baumwollenen Tuch abgewischt und sofort gewogen. Da es nicht leicht war, in der beschriebenen Weise das Amalgam bis zur Marke zu bringen, so wurde bisweilen die Länge der überschüssigen Quecksilbersäule genau abgemessen und die entsprechende Korrektur an dem beobachteten Gewicht angebracht. (Ein Zentimeter Quecksilber in der Kapillare wog = 0·200 g als Mittel von zwei Bestimmungen.) Die korrigierten Daten sind in der folgenden Tabelle ohne weiteres Beiwort angegeben.

Pyknometer	Pyknometer bei 20° bis zur Marke 1 gefüllt	Gewicht des Quecksilbers bei 20° bis zur Marke 1	Pyknometer bei 16° bis zur Marke 2 gefüllt	Gewicht des Quecksilbers bei 16° bis zur Marke 2
7·135	75·042	67·908	—	—
7·135	75·051	67·916	—	—
7·135	75·058	67·923	—	—
7·135	—	—	75·132	67·997
7·135	—	—	75·116	67·981
	Mittelwert	67·915	—	67·689

Es folgt eine Tabelle der Versuchsergebnisse. In den drei letzten Berechnungen steckt die Annahme, dass die Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber und Amalgam über einen Temperaturbereich von 4° praktisch die gleichen sind. Die Dichte des Quecksilbers bei 20° ist gleich 13·545 angenommen worden.

Dichte von Zinkamalgamen.

Nr.	% Zink im Amalgam	t_0	Gewicht des Amalgams im Pyknometer	Gewicht des Quecksilbers im Pyknomet. bis zur selben Marke	Dichte des Amalgams bei 20°
1	0·821	20°	67·550	67·915	13·472
2	0·644	16·4	67·722	67·987	13·493
3	0·733	16·4	67·667	67·987	13·482
4	0·180	16·6	67·914	67·985	13·530

Auf Grund dieser Zahlen kann eine Kurve entworfen werden, die die Dichte irgend eines Zinkamalgams zwischen 0·821% und reinem Quecksilber angibt; eine geringe Extrapolation dürfte auch noch gestattet sein.

Das Kadmium wurde aus einer stark sauren Lösung von „chemisch reinem“ Kadmiumsulfat elektrolytisch abgeschieden; sonst glich das

Verfahren ganz dem beim Zink ausgeführten. Ein Versuch ergab, dass das Gewicht des gelösten Kadmiums für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden konnte; es fiel deshalb die Titration bei den spätern Versuchen fort. Es folgt die Tabelle der Versuchsergebnisse:

Dichte von Kadmiumamalgamen.

Nr.	% Kadmium im Amalgam	t_0 des Thermostaten	Gewicht des Amalgams im Pyknometer	Gewicht des Quecksilbers bis zur innern Seite d. Marke im Pyknomet.	Dichte des Amalgams bei 20°
1	1·48	20·0°	67·518	67·961	13·456
2	0·74	20·0	67·743	67·961	13·503
3	0·37	20·0	67·870	67·961	12·527
4	2·39	20·0	67·257	67·961	13·405
5	2·97	20·0	67·084	67·961	13·370
6	2·35	20·0	67·262	67·961	13·406

Nr. 1, 2 und 3 wurden in der Weise hergestellt, dass die Amalgame durch Zugabe eines gleichen Volumens Quecksilber auf die Hälfte ihrer bezüglichen Konzentrationen verdünnt wurden.

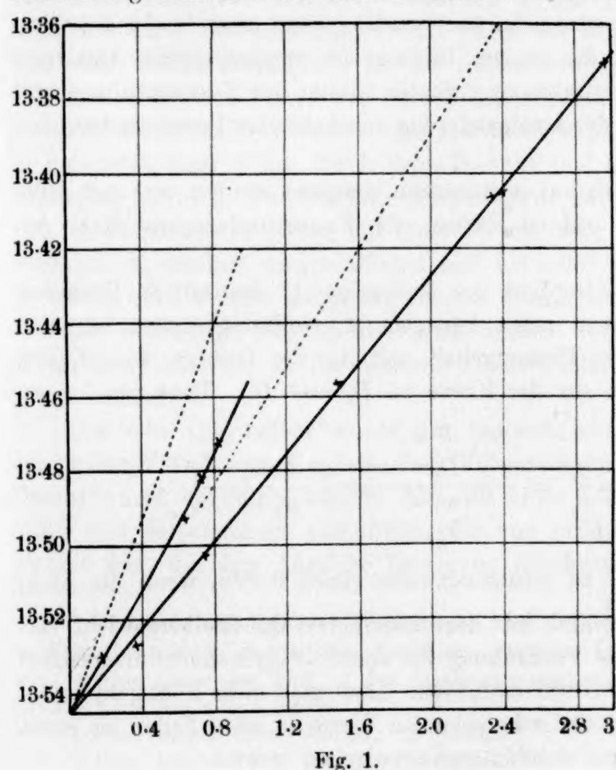


Fig. 1.

Die Dichten von Zink- und Kadmiumamalgamen. Die Dichte ist als Ordinate, der Prozentgehalt als Abszisse aufgetragen. Die kürzern Linien gehören dem Zink, die längern dem Kadmium zu. Die punktierten Linien geben die theoretischen Werte, die erhalten würden, wenn keine Kontraktion beim Mischen stattfände, die ausgezogenen Linien geben die wahren Werte.

Die Dichtekurven finden sich in Fig. 1. Die punktierten Linien geben die auf Grund der Mischungsregel berechneten Dichten der nicht amalgamierten Komponenten an, wie sie sich aus den folgenden Angaben berechnen:

Dichte des Zinks = 7·04
Dichte des Kadmiums = 8·55
Dichte des Quecksilbers = 13·545.

Als Beispiel sei die Berechnung dieser Grösse für ein 3%iges Kadmiumamalgam angeführt:

$$\text{Volumen} = \frac{3}{8 \cdot 55} + \frac{97}{13 \cdot 545} = 7 \cdot 512 \text{ ccm}$$

$$\text{Mittlere Dichte} = \frac{100 \cdot 00}{7 \cdot 512} = 13 \cdot 312.$$

Diese punktierten Kurven sind praktisch gerade Linien; aus den Teilen der Ordinaten, die zwischen der obern und untern Linie je des einen Metalls ausgeschnitten werden, kann man leicht die Kontraktion berechnen, die bei der Bildung des entsprechenden Amalgams auftritt. Diese Kontraktionen werden später im Zusammenhang mit verschiedenen, bei der Amalgamierung statthabenden Energieänderungen erörtert werden.

Es mag jetzt darauf aufmerksam gemacht werden, wie mit Hilfe der ausgezogenen, wahren Kurven die Konzentrationsverhältnisse berechnet wurden.

Es sei w_1 das Gewicht des Amalgams A_1 das mit w_2 Grammen Quecksilber zu einem neuen Amalgam A_2 verdünnt worden ist; man berechnet dann den Prozentgehalt von A_2; die Dichten von A_1 und A_2 finden sich nun aus der Kurve zu D_1 und D_2. Dann ist:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\frac{w_1 + w_2}{D_2}}{\frac{w_1}{D_1}} = \frac{w_1 + w_2}{w_1} \cdot \frac{D_1}{D_2}.$$

Der Faktor $\frac{D_1}{D_2}$ ist schätzungsweise gleich 0·995, wenn ein Zinkamalgam von 0·9% Zink mit dem neunfachen Quecksilbergewicht verdünnt wird; dieselbe Verdünnung bei einem 3%igen Kadmiumamalgam würde einen Faktor 0·987 einführen. Lässt man diese Rücksicht ausser acht, so werden die für π berechneten Werte in allen Fällen zu gross, und der Fehler kann ziemlich schwerwiegend werden.

Die Reinheit der benutzten Stoffe.

Alle bei den Potentialmessungen benutzten Stoffe wurden mit der grössten Sorgfalt gereinigt. „Chemisch reines“ Zinksulfat wurde in zweimal destilliertem Wasser zu einer ziemlich konzentrierten Lösung gelöst und diese einen Monat lang in einem Jenaer Glas über elektrolytisch abgeschiedenem Zink, das aus einer andern Portion desselben Salzes gewonnen war, stehn gelassen. Allwöchentlich wurde frisches Zink hinzugefügt, und die Gläser wurden oft geschüttelt, um alle Teile der Lösung mit dem Metall in Berührung zu bringen. Die letzte Zinkportion, die zugefügt wurde, war aus einem Salze hergestellt, das für Atomgewichtsbestimmungen im hiesigen Laboratorium benutzt worden war[1]). Die erhaltene Lösung wurde durch reines Filtrierpapier filtriert und dreimal in einem Platingefäss umkristallisiert. Die so gewonnenen, federartigen Kristalle wurden jedesmal von der Mutterlauge mit Hilfe einer kleinen Zentrifuge[2]) getrennt, wie sie für Urinanalysen verwandt wird. Diese Methode war so wirksam, dass man unschwer einen Kubikzentimeter Flüssigkeit von der dreifachen Menge gepresster Kristalle trennen konnte. Das erhaltene Produkt wurde auf Uhrgläsern getrocknet und ohne weitere Behandlung für die Konzentrationsketten benutzt.

Ein reichlicher Vorrat sehr reinen Kadmiumsulfats, das für Atomgewichtsuntersuchungen bereitet und gebraucht worden war, wurde uns in liebenswürdiger Weise durch Prof. Baxter und Herrn Hines[3]) zur Verfügung gestellt. Das fragliche Präparat war zweimal als Sulfid gefällt, in Salpetersäure gelöst, mit einem Überschuss von Schwefelsäure eingedampft, dreimal umkristallisiert und bei 100° getrocknet worden. Es wurde ohne weitere Reinigung für die Konzentrationsketten benutzt.

Die zweimalige Fällung als Sulfid schloss wohl alle Metalle, vor allem Zink, aus, die in der weitern Arbeit Fehlerquellen hätten abgeben können.

Das rohe Quecksilber wurde mit Schwefelsäure geschüttelt, um den grössten Teil seiner metallischen Verunreinigungen zu entfernen. Darauf wurde es kräftig längere Zeit mit einer Lösung von Merkuronitrat und Salpetersäure geschüttelt, die von einem Quecksilber hergestellt war, das eine ähnliche Reinigung durchgemacht hatte. Nach

---

[1]) Richards und Rogers (Proc. Amer. Acad. **31**, 158, 1895). Diese Behandlung ist wichtig, damit jedes Metall von kleinerer Lösungstension entfernt wird, welches später das Zink in den Amalgamen ersetzen und seine elektromotorische Kraft verkleinern würde.

[2]) Proc. Americ. Chem. Soc. **27**, 109 (1905).

[3]) Proc. Americ. Chem. Soc. **27**, 222 (1905).

Hulett[1]) musste das erhaltene Produkt sehr rein sein. Es wurde dann bei 20 mm Wasserstoffdruck in einem Apparat destilliert, wie er von Hulett vorgeschlagen worden ist, der aber durch Vermeidung jeder Gummiverbindung verbessert wurde. Der Wasserstoffentwicklungsapparat glich dem auf S. 701—702 beschriebenen. Eine lange Röhre, die gekörntes Calciumchlorid enthielt, trocknete das Gas, ehe es in das Quecksilber eintrat. Vor dem Erhitzen des letztern wurde die Luft so vollständig wie möglich durch Wasserstoff ersetzt.

Der ganze Destillierapparat war aus Glas geblasen und hatte weder Kork-, noch Gummiverbindung bis zur Stelle, wo er mit der Wasserstrahlluftpumpe verbunden war. Der Hahn, der die Zufuhr des durch das Quecksilber strömenden Gases regelte, war mit sirupartiger Phosphorsäure abgedichtet. Jedes Eindringen von Luft oder Schwefelverbindungen war so nach Möglichkeit vermieden. Auf die Reinheit dieses Quecksilbers wurde viel Vertrauen gesetzt.

Die eben beschriebenen Stoffe enthielten keine Verunreinigungen, die den Erfolg der Potentialmessungen hätten gefährden können. Ehrlich gestanden, hätten wahrscheinlich die reinen Präparate des Handels dieselben Dienste getan, da es nur auf die Messung eines Konzentrationseinflusses ankam. Einige angenäherte Versuche, die nach Beendigung der mit den reinen Stoffen ausgeführten Untersuchung angestellt wurden, sprachen für die Richtigkeit dieser Annahme. Nichtsdestoweniger schien es erwünscht, keine Gefahr zu laufen, und wir bemühten uns daher, mit den reinstmöglichen Stoffen zu arbeiten.

Das zur Bereitung der Lösungen verwandte Wasser war zweimal in einem Kondensiergefäss aus massivem Zinn umdestilliert worden. Alle Gefässe, die in diesem Teil der Untersuchung benutzt wurden, reinigten wir mit Reinigungsflüssigkeit und wuschen sie dann gründlich mit destilliertem Wasser; sie wurden, wenn nötig, durch mehrmaliges Auswaschen mit Alkohol und Äther getrocknet; schliesslich wurde ein Luftstrom durchgesogen. Der Alkohol und Äther waren mit Kalk, bzw. Calciumchlorid getrocknet worden. Sie waren aus mit Glasstopfen versehenen Kolben destilliert worden, da Kork oder Gummi das Destillat verunreinigen. Das Ansatzrohr des Kolbens ragte tief in das Kondensiergefäss hinein, und eine nicht zu dichte Packung aus schwedischem Filtrierpapier hemmte Konvektionsströme. Die Destillationsprodukte hinterliessen keinen Rückstand auf Glas und konnten daher ruhig zum Trocknen benutzt werden.

---

[1]) Diese Zeitschr. 33, 611 (1900).

Ein wichtiger Stoff war noch die Hahnschmiere, mit der die reinen Amalgame und Lösungen bei verschiedenen Verrichtungen in dieser Untersuchung in Berührung kamen. Reiner Gummi wurde in dem gleichen Gewicht harten Paraffins gelöst, indem man das erhitzte Gemisch mit einem Pistill verrieb. Um die geeignete Zähigkeit zu erzielen, wurde eine entsprechende Menge weichen Paraffins zugefügt. Das Ganze wurde dann durch ein reines, baumwollenes Tuch gepresst. Man kann sich schwer vorstellen, dass Metalle, zersetzliche Schwefelverbindungen oder Säuren in dem Produkt vorhanden sein könnten.

Vorsichtsmassregeln bei der Herstellung der Amalgame.

Zink- und Kadmiumamalgame, die mit Luft oder lufthaltigen Lösungen in Berührung stehen, werden rasch oxydiert. Schon im Jahre 1863 klagt Crova über die Inkonstanz der Amalgampotentiale, sobald ihr Gehalt an oxydierbarem Metall sehr gering wird; er sagt, dass „fortwährendes Schütteln den Fehler verringert, ohne ihn aufzuheben". 1888 erwähnt St. Lindeck die gleiche Schwierigkeit. Meyer stellte 1891 Kalium- und Natriumamalgam in einer indifferenten Gasatmosphäre her und liess sie in feinen Strahlen in eine luftfreie Lösung fliessen. Richards und Lewis wogen und bewahrten ihre Zink- und Kadmiumamalgame unter Lösungen der entsprechenden Sulfate auf — eine Vorsichtsmassregel, die nach vorläufigen Versuchen die Oxydation hemmt, ohne sie ganz zu hindern. Cady arbeitete mit Amalgamen von Calcium und andern oxydierbaren Metallen unter Pyridin. Kurz, es schien unmöglich zu sein, die Potentiale bis auf ein Hunderttausendstel Volt genau zu bestimmen, wenn man nicht während der ganzen Verrichtung den Sauerstoff auf das ängstlichste ausschloss. Man wird aus der Beschreibung der Versuche ersehen, wie der Erfolg der nachfolgenden Messungen um so grösser ist, je vollständiger der Sauerstoff ausgeschlossen wurde. Wir glauben, diese Fehlerquelle schliesslich völlig ausgeschaltet zu haben.

Reine, trockene Amalgame bekannten Gehalts wurden aus den reinen Stoffen folgendermassen hergestellt:

Reinstes Zinksulfat wurde in reinem Wasser zu einer gesättigten Lösung gelöst und diese dann etwas verdünnt. Ammoniak wurde aus einer konzentrierten Lösung des Handels durch Erhitzen in einem glasgestöpselten Destillierkolben gewonnen und durch ein gebogenes Zuleitungsrohr in die Zinnsulfatlösung geleitet; der Apparat hatte weder Kork-, noch Gummiverbindungen. Der erst auftretende reichliche Zinkhydroxydniederschlag löste sich schliesslich wieder zu einer klaren

Lösung, doch wurde der Ammoniakstrom noch etwas länger durchgeleitet, um die Bildung von Zinkhydroxyd an der Anode während der Elektrolyse zu vermeiden. Die Elektroden waren aus Platinblech, hatten etwa 1 qcm Fläche und waren an Platindrähte angelötet. Sie wurden vor dem Gebrauch mit konzentrierter Salpetersäure gekocht und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Stromdichte war gross, doch wurde jede Bedingung, die schwarze oder schwammige Niederschläge veranlassen konnte, vorsichtig vermieden[1]). Da das Zink sich etwas mit der Platinkathode legiert, wurde die dem Platin zunächst liegende Schicht nicht berührt, sondern nur die äussere von Zeit zu Zeit in ein verdünntes Ammoniak enthaltendes Becherglas gestrichen. Hatte sich eine genügende Menge gesammelt, so wurde sie auf einem leeren Goochtiegel mit verdünntem Ammoniak, destilliertem Wasser, reinem Alkohol und Äther gewaschen. Die Kristalle blieben dann über Nacht in einem Vakuumexsikkator auf einem Uhrglas über konzentrierter Schwefelsäure. Am Morgen wurden geeignete Mengen von Zink und reinem Quecksilber in ein kleines, mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes Rohr gewogen.

Da es sich als schwierig erwies, trockenes Zink oder Kadmium mit Quecksilber zu vereinigen, ohne sie zu erhitzen, war es erwünscht, sie zusammen unter irgend einem Reagens zu schütteln, dass die oberflächliche Oxydschicht zu lösen vermochte. — Ebenso wurde bei dem Verdünnen einiger Amalgame mit Quecksilber verfahren. — Verdünnte Ammoniaklösung eignet sich für diesen Zweck, weil sie reines Zink und Kadmium nur wenig angreift, und weil die letzten Spuren des Gases durch Evakuieren entfernt werden können. Die Lösung wurde hergestellt, indem das Gas in reines Wasser destilliert wurde, bis dies einen starken Geruch angenommen hatte. Diese Lösung wurde auf die Komponenten des Amalgams in ein glasgestöpseltes Rohr gegossen und dies so lange kräftig geschüttelt, bis sich alles gelöst hatte. Das in der Flüssigkeit gelöste Zink und Kadmium wurde volumetrisch mit einer Lösung von Ferrocyankalium bestimmt, die 9·6 g des kristallisierten Salzes im Liter enthielt; eine verdünnte Kupfersulfatlösung diente als Indikator bei den Tüpfelproben[2]). Zum Einstellen der Ferrocyanidlösung diente eine gewogene Menge elektrolytisch abgeschiedenen Zinks, die mit verdünnter Schwefelsäure zu einem gemessenen Volumen in einem Kolben gelöst wurde; bekannte Volumina dieser Lösung wurden

---

[1]) Proc. Amer. Acad. **34,** 89 (1898).

[2]) Journ. of the Amer. Chem. Soc. **22,** 537 (1900).

dann unter Bedingungen titriert, wie sie später bei der Analyse unbekannter Lösungen herrschten.

Dieselbe Ferrocyanidlösung erzeugt einen sehr schwerlöslichen Niederschlag in Lösungen von Kadmiumsalzen; aber dessen Zusammensetzung ist nicht, wie man erwarten könnte, $Cd_2Fe(CN)_6$, sondern die verschiedenen von verschiedener Seite vorgeschlagenen Formeln lassen sich in dem Ausdruck $Cd_x K_y[Fe(CN)_6]_{\frac{2x+y}{4}}$ zusammenfassen. Es handelt sich offenbar um ein Gemisch oder eine lose Molekularverbindung von $Cd_2Fe(CN)_6$ und $CdK_2Fe(CN)_6$ in Verhältnissen, die nach der Konzentration und nach der Temperatur stark wechselten. Unter den Bedingungen der hier beschriebenen Untersuchung entsprach die eingestellte Ferrocyanidlösung, wie immer auf Grund einer Reihe von Analysen gefunden wurde, 0·002 99 g Zink und 0·0029 g Kadmium pro Milliliter.

Eine verdünnte Ammoniaklösung, die mit reinem Quecksilber geschüttelt worden ist, gibt mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag; man darf also sicher annehmen, dass der Zink- oder Kadmiumgehalt durch das Volumen der zugesetzten Ferrocyanidlösung gemessen wird, wenn man den letzten Tropfen abzieht; dessen Grösse wurde zu 0·01 zu 0·04 ccm geschätzt, je nach dem Volumen der Ammoniaklösung und der Stärke des beobachteten Umschlags. Die Schätzung beruhte auf einer Reihe von Probeversuchen. Bei einigen sehr verdünnten Lösungen wurde ein Überschuss von Ferrocyanidlösung zugefügt und die entstandene Trübung mit der bekannten Suspension eines zweiten Niederschlags verglichen. Diese letztere wurde so lange verdünnt, bis dieselbe Trübung erreicht war, und dann die bekannte Berechnung ausgeführt.

Die in der oben beschriebenen Weise bereiteten Amalgame wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und dann rein und trocken in Behältern aufbewahrt mit Hilfe einer Anordnung, die in Fig. 2 dargestellt ist. G ist ein Wasserstoffentwickler nach Richards, für den eine 8% Anhydrid enthaltende Salzsäure und das beste im Handel zu erhaltende granulierte Zink benutzt wurde. Eine Spur Cuprichlorid wurde zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt. Das so gewonnene Gas wurde gereinigt, indem es durch drei Emmerlingtürme E_1, E_2 und E_3 geleitet wurde, die 50 cm Höhe und 5 cm Durchmesser hatten und Glasperlen enthielten, die mit einer sehr konzentrierten Lösung des reinsten Natrons befeuchtet waren. Das Gas ist dann völlig frei von Säuren, die die Amalgame angreifen könnten, und ist ziemlich trocken. Bei A ist die Pipette B an das Zuleitungsrohr angeschmolzen, die durch H und V auch mit dem Vakuum verbunden ist. Das Ausfluss-

rohr von *B*, das in eine dickwandige Kapillare ausgeht, reicht durch den Gummistopfen *K* in den Kolben *F* hinein, der mit zwei seitlichen Stutzen *C* und *D* versehen ist; *C* endet in einer offenen Kapillare, während *D* mit der Luftpumpe verbunden ist. S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 und S_6 sind Glashähne, die gut mit dem Paraffingummischmiermittel eingefettet sind. Der einzige Gummiteil in dem wirklichen Apparat, der Stopfen *K*, wurde erst mit Natronlösung und dann mehrfach mit destilliertem Wasser ausgekocht und vor dem Gebrauch mit weichem Paraffin bedeckt. Der Umstand, dass nur Glasverbindungen benutzt wurden, verhindert ein Undichtwerden und das Eindringen von Schwefelverbindungen aus dem Gummi.

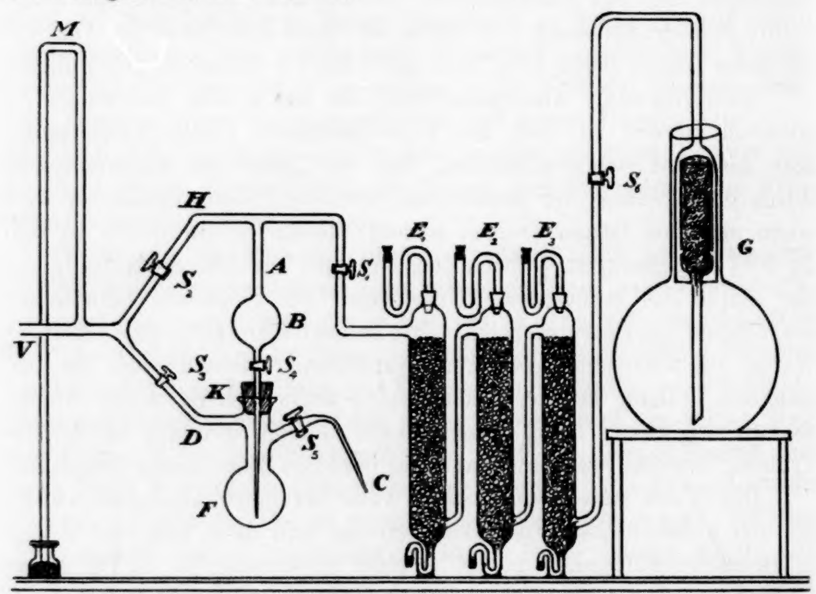


Fig. 2.
Anordnung für die Aufbewahrung des Amalgams.

Dieser Apparat, der peinlich sauber und trocken sein muss, wird folgendermassen gehandhabt: Zuerst werden S_1, S_2 und S_5 verschlossen, S_3, S_4 und S_6 geöffnet; der Druck in *D* und *F* wird auf 1 bis 2 cm Quecksilber verringert und dann der Gummischlauch *V* hinter *M* abgeklemmt, um den Apparat auf Undichtigkeiten zu prüfen. Bleibt *M* eine Minute lang auf genau seiner alten Höhe, so wird angenommen, dass alles dicht ist. Darauf wird S_3 geschlossen, S_1 vorsichtig geöffnet und der Apparat so mit Wasserstoff gefüllt. Nachdem dies dreimal ausgeführt worden ist, wird die Luft in der Kapillare *C* durch einen

Wasserstoffstrom ausgetrieben. Nachdem S_5 und S_4 geschlossen, S_3 geöffnet worden ist, wird F nochmals evakuiert; dann wird das Rohr C unter die Oberfläche des Amalgams getaucht, das sich mit Ammoniak bedeckt im Wägerohr befindet, und S_5 vorsichtig geöffnet. So wird das ganze Amalgam praktisch frei von Feuchtigkeit in den Kolben gesogen. Sobald der letzte Rest desselben S_5 passiert, wird der Strom unterbrochen. Darauf wird, während F evakuiert bleibt, ein rascher Wasserstoffstrom durch das Amalgam glucksen gelassen, um es zu mischen, und die letzten Spuren von Wasser und Ammoniak zu entfernen. Nach fünf bis zehn Minuten wird S_3 geschlossen und F mit Wasserstoff gefüllt; dann werden S_1 und S_4 geschlossen und B durch S_2 evakuiert. Indem nun S_4 vorsichtig geöffnet wird, saugt man das Amalgam in B hinein, wo es nur 10% des Gesamtraumes ausmacht. Die Verbindung mit dem Vakuum wird dann abgebrochen und B mit Wasserstoff gefüllt, wobei das Gas durch S_1 in die Aussenluft treten kann. Das Rohr A kann jetzt vom Gasentwickler abgeschmolzen werden, ohne dass Luft eindringt. Das Ende des Rohres wird zu einem Haken gebogen, damit man die Pipette in der Wage aufhängen kann. Rohr D wird mit einer Feile durchschnitten und B aus F herausgenommen. Die Pipette wird dann bezeichnet und mit andern in ein Gestell gesteckt (Fig. 3). Das in C enthaltene Ammoniak wird zu der im Wägerohr befindlichen Hauptmenge fliessen gelassen und in der beschriebenen Weise titriert.

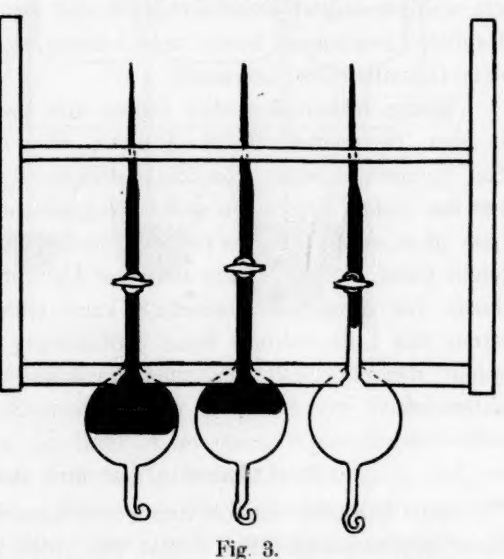


Fig. 3.
Gestell mit Pipetten, die mit Amalgam gefüllt sind.

So hergestellte Amalgame sind völlig rein und blank und bleiben es beliebig lange. Das Gewicht der Säule im Ausflussrohr macht es möglich, das Amalgam praktisch ohne Rest herauszulassen, wenn der Hahn geöffnet wird. Luft kann nur an der sehr kleinen Oberfläche des zu einer Kapillaren ausgezogenen Pipettenendes eintreten, und auch diese unbedeutende Fehlerquelle kann ausgeschaltet werden, wenn man,

ehe man eine Bestimmung ausführt, einen Tropfen Amalgam ausfliessen lässt.

Die Zink- und Kadmiumsulfatlösungen wurde gleichfalls in dem eben beschriebenen Apparat luftfrei gemacht. Die Flüssigkeit wurde in den Kolben *F* gebracht wie früher das Amalgam; darauf wurde durch Öffnen von S_3 Verbindung mit dem Vakuum hergestellt und dann eine halbe Stunde lang und noch länger ein Strom von verdünntem Wasserstoff in Blasen durch die Lösung fliessen gelassen. Man durfte annehmen, dass so die letzten Luftreste entfernt wurden. Darauf wurde S_3 verschlossen, *F* mit Wasserstoff gefüllt und die Lösung in der beschriebenen Weise in *B* hineingesogen. Sobald die Verbindung mit *A* abgeschmolzen war, wurde das Ausflussrohr von *D* zu einer sehr feinen Kapillare ausgezogen und zugeschmolzen. Natürlich reichte das Gewicht der Lösung nicht aus, sie zum Ausfliessen zu bringen, wenn sie gebraucht wurde. Um hierbei immer Wasserstoff nachzuliefern, wird ein wohlgereinigter Gummischlauch, der das Gas zuführt, über die feine Kapillare geschoben; bricht man letztere ab, so ist die Verbindung mit dem Gasentwickler hergestellt.

Einige frühere Forscher liessen ihre Elektrolyte vor dem Gebrauch in den Elementen einige Zeitlang über den Amalgamen stehen[1]. Ein $^1/_5$-norm. Lösung von Zinksulfat liessen wir einige Wochen lang vor den ersten Messungen unter gelegentlichem Rühren in einem Jenaer Glas über einem aus den reinsten Stoffen hergestellten Amalgam. Vielleicht nützt die so erzielte teilweise Absorption des gelösten Sauerstoffs durch das Amalgam. Jedenfalls kann eine durch einen Wasserstoffstrom von Luft befreite reine Sulfatlösung mit voller Sicherheit verwandt werden, ohne dass man sie dieser umständlichen Behandlung unterwirft.

Die Elemente und ihre Behandlung.

Jetzt bedürfen die bei den Potentialmessungen benutzten Elemente einer Beschreibung. Fig. 4 gibt ein gutes Bild eines dieser Apparate gleich nach einer Bestimmung. Die andern Apparate unterschieden sich von diesem nur dadurch, dass die becherförmigen Vertiefungen gleich gross waren. Man muss diese Apparate bei der Herstellung sehr sorgfältig kühlen. Ihre Vorteile springen in die Augen. Vier verschiedene Amalgame können bei einer Füllung eingeführt werden, und man erzielt sechs direkte Potentialmessungen unter genau den gleichen

[1]) Proc. Amer. Acad. **34**, 87 (1898).

Bedingungen. Man spart Zeit und Material und, was noch wichtiger ist, erreicht eine wertvolle Kontrolle der Genauigkeit der Messungen. Diese wird später erörtert werden. Nach diesem Grundsatz können, wenn nötig, Elemente mit noch mehr Bechern hergestellt werden.

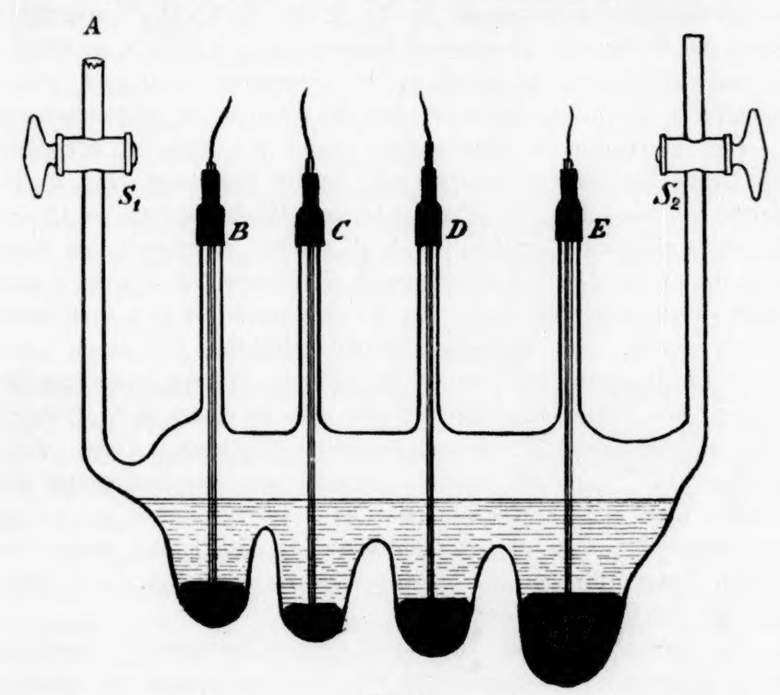


Fig. 4.
Für die Potentialmessung vorbereitete Amalgame in einem Element.

Das reine, trockene Element wurde in geeigneter Weise in den Thermostaten getaucht und das Rohr A an einen Wasserstoffentwickler angeschmolzen, der durchaus dem in Fig. 2 dargestellten glich und, wie er, nur aus Glas bestand. Eine doppelte Glasrohrspirale gestattete genügenden Spielraum, ohne dass man Gummiverbindungen einzuführen brauchte, doch wurden die Rohre B, C, D und E mit reinen Gummischläuchen und kleinen Glasstäben verschlossen. Die Gummioberfläche, die von dem in dem Element befindlichen Luftraum berührt wurde, war sehr klein. Das System wurde bis zum Hahn S_1 durch S_2 mit einer sehr wirksamen mechanischen Handpumpe evakuiert und dann durch S_1 mit Wasserstoff gefüllt. War dies dreimal ausgeführt worden, so wurde einer der Glasstäbe entfernt und die Spitze der mit der Lösung gefüllten Pipette eingesetzt, während Wasserstoff

durch die noch bleibende kleine Öffnung strömte. Der herausdringende Wasserstoffstrom liess die Luft nicht in das Element hineindiffundieren. War der bauchige Teil des Elements etwa halb voll, so wurde die die Sulfatlösung enthaltende Pipette herausgehoben und die verschiedenen Amalgampipetten nacheinander in die Rohre *B*, *C*, *D*, *E* eingeführt. Waren die Becher mit geeigneten Amalgammengen gefüllt, so wurden die aus Platindraht bestehenden, in biegsamen Glasröhren eingeschmolzenen Elektroden eingesetzt, und das Element war gebrauchsfertig.

Die Temperatur des Thermostaten wurde mit Hilfe der bekannten elektrischen Reguliervorrichtung, wie sie im Diagramm (Fig. 5) gezeichnet ist, bis auf $^1/_{100}{}^0$ konstant gehalten. Hierbei sperrte die Quecksilbersäule nicht die Gaszufuhr bei *Q* ab, sondern unterbrach den Strom durch die in das Wasser hineinhängende Glühlampe, bis sich das Wasser wieder so weit abgekühlt hatte, dass der Stromkreis bei *Q* wieder unterbrochen wurde. Ein wirksamer Zentrifugalrührer, der durch einen kleinen Elektromotor getrieben wurde, hielt das Wasser in heftiger Bewegung. Die Temperaturveränderungen, die an einem in $^1/_{100}{}^0$ eingeteilten empfindlichen Beckmannthermometer abgelesen wurden, überschritten kein $^5/_{1000}$ eines Grades. Obwohl man die Temperatur des Elements nicht genauer als auf 0·05⁰ zu kennen brauchte, so war es doch notwendig, dass die verschiedenen Amalgame auf genau der gleichen Temperatur gehalten wurden: deshalb wurde in dieser Richtung viel Sorgfalt aufgewandt.

Die Celsiustemperatur wurde auf einem Thermometer abgelesen, das in Zehntelgrade eingeteilt war und Hundertstelgrade zu schätzen erlaubte, und das von Zeit zu Zeit mit einem von der Reichsanstalt geeichten Thermometer verglichen wurde. Der Nullpunkt des letztern wurde in Eis und destilliertem Wasser bestimmt. Kleine Korrekturen in der Rohrweite waren durch Vergleich mit einem sehr genauen Baudinthermometer festgestellt worden.

Der Apparat für die Potentialmessungen und seine Eichung.

Der in Fig. 5 dargestellte Apparat für die Potentialmessungen sollte bis auf einige Millionstel Volt genaue unmittelbare Ablesungen gestatten. Ein Potentialfall von 1 Volt in den 10 000 Ohm zwischen *B* und *P* entspricht 0·000 001 Volt für je 0·01 Ohm; um also die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, mussten alle Widerstände, die sich zwischen den Polen eines unbekannten Elementes befanden, bis auf einige Hundertstel Ohm bekannt sein. Da nie mehr als ein Zwanzigstel des gesamten Potentialfalles in dieser Weise kompensiert wurde, brauchten

die andern Teile des Systems nur mit einer zwanzigfach geringern Genauigkeit geeicht zu werden. Tatsächlich wurde der Rheostat *A*, der neun 100-Ohm-Spulen und zehn 10-Ohm-Spulen enthielt, bis auf 0·01 Ohm genau kalibriert und die äussern Widerstände bis auf 0·1 Ohm genau. Zu diesem Zwecke diente eine Substitutionsmethode, die der von Ostwald[1]) empfohlenen sehr glich.

Bei jedem Vergleich waren die vier Abschnitte der Brückenschaltung von derselben Grössenordnung, so dass die empfindlichste und verlässlichste Einstellung erzielt wurde. Alle Verbindungsteile, deren Widerstand die Ergebnisse beeinflussen konnte, wurden mit grosser Sorgfalt hergestellt. Besonders schwere Klemmschrauben aus Messing wurden mit Klammern an den polierten Knöpfen des Rheostaten *A* befestigt; starke Kupferdrähte dienten zu den Leitungen, und ihre Enden wurden entweder verlötet oder amalgamiert und in die Quecksilbernäpfe der Wippe getaucht. Die Steckkontakte, die beim Eichen des Brückenrheostaten verwandt wurden, waren so gut poliert und eingepasst, dass der gesamte Widerstand der Leitungsschienen und -drähte nur 0·006 Ohm ausmachten — eine zu vernachlässigende Grösse. Für die Wippe wurden starke Drähte benutzt, die alle miteinander verlötet waren.

Die Korrektionstabelle wurde so entworfen, als wären die Widerstände Gewichte[2]), wobei der Wert des ganzen Brückenrheostaten — zu genau 1000 Ohm angenommen — als Bezugseinheit diente. Die Zuverlässigkeit der Tabelle wurde in völlig befriedigender Weise derart geprüft, dass verschiedene, dem Sollwert nach gleiche Kombinationen unmittelbar verglichen wurden; die gefundenen Resultate stimmten immer mit den nach der Tabelle vorausgesagten genügend überein.

Nicht leicht zu lösen war die Aufgabe, die 10 Ohm-Spulen des Rheostaten *A* in 100 Teile zu teilen, um Hunderttausendstel Volt ablesen zu können. Zuerst glaubten wir, dass die von Richards und Lewis[3]) für denselben Zweck vorgeschlagene Anordnung mit einem doppelten Nebenschluss ausreichen würde, aber wir fanden, dass sie gelegentlich Resultate ergab, die miteinander nicht im Einklang standen. Wahrscheinlich liegt der Fehler in der übergrossen Zahl von beweglichen Leitungsstücken, die bei diesem Apparat notwendig sind, der sehr zweckmässig ist, wenn geringere Genauigkeit erforderlich ist.

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 355.

[2]) Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 144 (1900).

[3]) Proc. Amer. Acad. **34**, 91 (1898).

Die schliesslich benutzte Anordnung ist in Fig. 5 dargestellt. *MN* ist ein Manganindraht von etwa 10 Ohm Widerstand und 90 cm Länge; vier Enden sind an die obern Flächen der Messingplatten *M* und *N* angelötet. Ein langer Glasstreifen passt genau in den zwischen beiden liegenden Zwischenraum und dient dem Draht zur Unterlage. Das Ganze ist auf einem gut getrockneten Brettchen aus Tannenholz montiert, das eine *MN* in 100 gleiche Teile teilende Skala trägt. Ein starker Kupferdraht ist einerseits an *M*, anderseits an die schwere, aus Messing bestehende Klemmschraube *Y* angelötet, die fest auf den 10 Ohm-Knopf des Rheostaten *A* geklemmt werden kann. *N* war mit

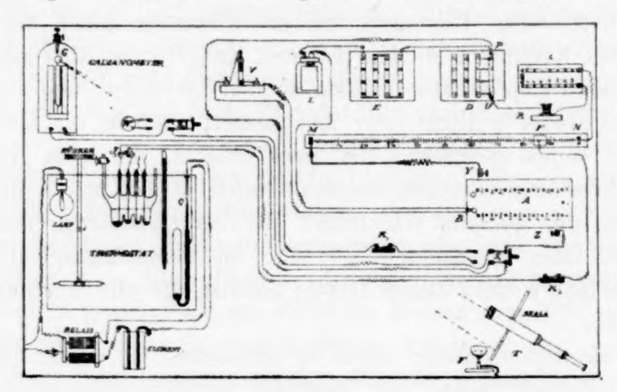


Fig. 5.
Anordnung zur Messung des Potentials.

dem Rheostaten *C* verbunden, der Spulen von 10, 20, 30 und 40 Ohm enthielt. Der Widerstand von *P* bis *U* vermehrt um die kleine Spule *R* und den Messdraht entsprach dem neunfachen Widerstand des Rheostaten *A*. Wurde also die bewegliche Klemmschraube *Y* von ihrer gegenwärtigen Lage im Laufe einer Messung verschoben, so wurden *n* mal 10 Ohm aus dem Stromkreis herausgeschnitten. Um den Grad des Potentialabfalls auf seinem ursprünglichen Wert zu erhalten, muss der entsprechende Widerstand bei *C* eingeführt werden.

L war ein Leclanchéelement, dessen Potential 1·4 Volt war; der Strom desselben durchlief alle bisher beschriebenen Teile des Systems und ferner einen regulierbaren Widerstand *E* von etwa 4200 Ohm. Indem *E* entsprechend eingestellt wurde, konnte das Potential zwischen *B* und *P* dem eines 1 Volt-Elements *V* bis auf $^1/_{14000}$ gleich gemacht werden. Die Wippe S_1 wird nach K_1 hin umgelegt, und wenn das 1 Volt-Element gerade durch den Potentialabfall zwischen *B* und *P* kompensiert wird, beobachtet man keine Ablenkung des Galvano-

meters G beim Schliessen des Stromschlüssels K_1. Das Helmholtzsche Element V war mit grosser Sorgfalt aus reinen Stoffen zusammengestellt worden, wie es Ostwald[1]) empfiehlt; sein Potential war sehr konstant, wenn auch nicht genau 1 Volt. Seine Eichung wird auf Seite 669 bis 670 erörtert werden.

Das Galvanometer war ein empfindliches Instrument nach d'Arsonval. Sein Widerstand betrug 300 Ohm. Die schlecht gearbeitete gläserne Vorderseite wurde entfernt und das Galvanometer völlig in einem festsitzenden Holzkasten eingeschlossen, der in der Zeichnung nicht angedeutet ist. Ein kleines Fenster aus Spiegelglas wurde an der Seite des Kastens angebracht, der dem Spiegel gegenüber lag, während die gegenüberliegende Wand mit schwarzem Papier bedeckt wurde. Der Einfluss von Luftströmungen und störenden Reflexionen wurde so ausgeschaltet. Die Ablenkungen wurden mit einem Fernrohr T beobachtet, das mit einer graduierten Skala verbunden war; der durch Reflexion im Fernrohr sichtbare Teil derselben war mit einer kleinen Gasflamme F beleuchtet, die sich in einer sichern Entfernung von jeglicher Berührungstelle ungleichartiger Metalle befand. Wenn nötig, konnten mit Hilfe der Wippe S_2 1000 Ohm in den Galvanometerstromkreis eingeschaltet werden. Der ganze Apparat befand sich in einem Zimmer von konstanter Temperatur.

Das Element, das die Amalgame enthielt, und die Art, wie es zusammengestellt wurde, sind bereits beschrieben worden. Die Zuleitungsdrähte wurden mit grosser Sorgfalt, um momentane Kurzschlüsse zu vermeiden, an die aus Messing bestehenden Zuleitungspfosten I_1 und I_2 befestigt, die auf einer Ebonitunterlage standen, welche an den Rand des Thermostaten angeschroben war. Der Widerstand E wurde in der beschriebenen Weise eingestellt, und dann die Wippe S_1 nach K_2 hin umgelegt. Darauf wurde das Potential der unbekannten Kette bis auf ein Millivolt kompensiert, indem man die Klemmschrauben Y und Z an den betreffenden Knöpfen y und z des Rheostaten A anbrachte. Nach dieser ungefähren Einstellung wurde das Potential endgültig kompensiert durch Verschieben des Platinkontaktes F auf dem Messdraht MN, bis beim Niederdrücken des Stromschlüssels K_2 das Galvanometer keinen Ausschlag mehr gab. Das Instrument gab noch deutliche Ablenkungen, wenn sich der Gleitkontakt in seiner Lage um eine $^5/_{1000000}$ Volt entsprechende Länge verschob. Es bedurfte also keiner Interpolation, um die fünfte Stelle bis auf eine halbe Einheit genau zu erhalten. Um die Sicherheit zu verdoppeln, wurde immer noch je ein

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 364.

Punkt, der um $^{5}/_{1000000}$ Volt zu beiden Seiten des Nullpunkts verschoben war, und der daher entgegengesetzte Galvanometerausschläge gab, bestimmt.

Der Gesamtwert x des Messdrahts wurde unter Bedingungen bestimmt, wie sie tatsächlich während einer Potentialmessung herrschten. Ein bestimmtes Element wurde durch geeignete Temperatureinstellung dahin gebracht, dass es eine Ablesung von nominell 0·03200 Volt gab. Man erhielt dann folgende Ablesungen:

	Rheostat *A*.	Korrigiert.
1.	$\pi = 0{\cdot}03300 + 0{\cdot}025\,x$	$\pi = 0{\cdot}032984 + 0{\cdot}025\,x$
2.	$\pi = 0{\cdot}03200 + x$	$\pi = 0{\cdot}03199 + x$

Durch Subtraktion ergibt sich $0{\cdot}000994 = 0{\cdot}975\,x$. Also der Potentialabfall von einem Ende des Messdrahtes zum andern gleich 0·00102 Volt.

Der Messdraht wurde mit einem sorgfältig geeichten, zehn 2-Ohm-Spulen enthaltenden Brückenrheostaten geeicht. Seine Enden waren durch starke Kupferdrähte mit den Endkontakten des Rheostaten verlötet; nachdem sich das Temperaturgleichgewicht sicher eingestellt hatte, wurden die Enden mit den Polen eines Elements verbunden. Dann wurden mit Hilfe eines Gleitkontaktes, der unter Zwischenschaltung eines Galvanometers mit den verschiedenen Steckkonstanten des Rheostaten verbunden werden konnte, neun Punkte auf dem Messdraht bestimmt, an denen kein Ausschlag erfolgte. Diese konnten auf die bekannten Widerstände bezogen und ihr Fehler so festgestellt werden. Darauf wurde die Messung unter Umschaltung des Rheostaten wiederholt. Da die so gefundenen geringen Korrekturen regelmässig waren, durfte wohl mit Recht angenommen werden, dass zwischen den festgelegten Punkten die Änderungen des Drahtes gleichmässig verliefen.

Acht Monate verstrichen zwischen der Untersuchung des Zinks und der des Kadmiums; da der Messdraht nach dieser Zeit spurenweise angegriffen erschien, wurde er mit feinem Schmirgelpapier poliert und nochmals unter den gleichen Vorsichtsmassregeln geeicht.

Die wichtigsten Quellen zufälliger Fehler — teilweise Kurzschlüsse zwischen Punkten sehr verschiedenen Potentials und Thermoströme — wurden stets mit der grössten Aufmerksamkeit beachtet. Alle Wippen und Stromschlüssel waren auf Glas montiert, alle Drähte, die nicht durch Luft geleitet werden konnten, waren auf ihrer ganzen Länge durch Glasrohre gezogen. Der Apparat war in einem trocknen Kellerraum aufgestellt, der nur langsam den Änderungen der äussern Temperatur folgte. Dass keine Thermowirkungen vorkamen, durfte ange-

nommen werden, wenn es auch nicht bewiesen wurde. Messing, Kupfer und Manganin, die sehr kleine Thermokräfte gegeneinander haben, bildeten den grössten Teil der Stromleitung, während Platin und Neusilber möglichst sparsam benutzt wurden; je gegensätzliche Berührungen verschiedener Metalle befanden sich immer dicht beieinander. Schliesslich war die Aufstellung des Apparats derart, dass sich nirgends Gelegenheit zu länger dauernden, grössern Temperaturunterschieden an verschiedenen Punkten bot.

Die Rheostaten *A* und *D* bestanden aus Manganin; *A* war mindestens acht Jahre alt, *D* nicht viel jünger. Daher dürften die relativen Werte der Widerstände über lange Zeiträume als konstant betrachtet werden.

Das Normalelement.

Es war jetzt alles so weit vorbereitet, dass das Potential der Konzentrationsketten mit einem wahren Fehler von nicht mehr als $^5/_{1000000}$ des 1 Volt-Elements gemessen werden konnte. Dessen Wert in absoluten Einheiten musste offenbar möglichst genau bekannt sein. Wir verliessen uns zuerst auf ein grosses Clarkelement der bekannten Form, das den Stempel der Reichsanstalt trug, als Normalelement. Da es bereits sechs Jahre im Laboratorium gewesen war, schien es sich zu empfehlen, seinen Potentialwert, wie er auf seinem Eichungszeugnis angegeben war, nochmals zu prüfen. Gleich nach dem Abschluss der Messungen am Zink, hatte Prof. B. O. Peirce vom physikalischen Institut der Harvard University, die Liebenswürdigkeit, das Element sorgfältig zu untersuchen, wofür wir ihm sehr zu Dank verpflichtet sind. Er fand, dass in den zehn Jahren die elektromotorische Kraft unseres Normal-Clarkelements um mehrere Promille von dem Wert abgefallen war, den die von der Reichsanstalt angegebene Formel für ein Latimer-Clarkelement bei dieser Temperatur verlangt, und zeigte ferner, dass viele der besten Elemente im Besitz des physikalischen Instituts in der gleichen Weise gelitten hatten. Seine eingehende Untersuchung gab die Gewähr, dass der von uns angenommene Potentialwert unseres Normalelements der denkbar zuverlässigste war. Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Elektromotorische Kraft des Helmholtz-Normalelements.

Nr.	Beobachtungszeit	T des Clarkelements	π bei der Temperatur t
1.	Vor Untersuchung der Zinkamalgame	19·7°	0·9924 bei 21°
2.	Nach drei Messungen	20·2°	0·9925 bei 20°
3.	Nach sieben Messungen	22·6°	0·9927 bei 24°
4.	Kurz vor Beendigung der Untersuchung	20·6°	0·9926 bei 21°
			π = 0·9925 bei 21°

Der Mittelwert $x = 0{\cdot}9925 + 0{\cdot}00007\,(1 - 21^0)$ in internationalen Volt kann bei allen Zinkketten als durchaus zuverlässig angesehen werden.

Acht Monate verstrichen, ehe die endgültigen Messungen an den Kadmiumketten ausgeführt wurden. Als nun wieder mit dem Clarkelement geeicht wurde, ergaben sich unregelmässige Werte, wahrscheinlich wegen der raschern Temperaturänderungen im Laboratorium während des Winters. Der Mittelwert von vier Bestimmungen ergab $x = 0{\cdot}9931$ Volt bei 19°. Es war nicht sehr wahrscheinlich, dass das Helmholtzelement sich so stark geändert haben sollte; da aber anderseits bekannt war, dass der Potentialwert des Clarkelements in sechs Jahren beträchtlich gefallen war, so war nicht ausgeschlossen, dass dieser seit der Eichung im Juni weiter gefallen war. Herr R. W. Kent aus dem hiesigen Institut hatte die Freundlichkeit, uns zwei Kadmiumelemente zu leihen, die nach den Vorschriften von Carhart und Hulett[1]) aus den reinsten Materialien hergestellt worden waren und mindestens eine Woche gestanden hatten. Als wir sie gegen das 1 Volt-Element schalteten und ihr Potential wie das einer Konzentrationskette mit unserm Apparat bestimmten, ergab sich für beide ein Wert von $x = 0{\cdot}0261$. Auf Grund der Formel $\pi = 0{\cdot}0186 + 0{\cdot}00004\,(20 - t)$ in internationalen Volt[2]) ergibt sich der Wert des 1 Volt-Elements zu $x = 0{\cdot}9927$ bei 19°. Dieser Wert ist dem im Juni beobachteten praktisch gleich. Er schien verlässlicher als der etwas abweichende, den die Eichung mit dem Clarkelement gegeben hatte, und deshalb wurde für alle Kadmiumketten:

$$x = 0{\cdot}9927 + 0{\cdot}00007\,(t - 19^0)$$

angenommen.

Die elektromotorische Kraft zwischen Zinkamalgamen.

Die Untersuchung der Zinkamalgame wird passend vorausgenommen. Ehe aber die quantitativen Ergebnisse mitgeteilt werden, müssen einige weitere Einzelheiten erörtert werden.

Alle Zinkamalgame wurden durch fortschreitendes Verdünnen zweier flüssiger Amalgame Nr. 1 und Nr. 3 bereitet, die beide aus Zink und Quecksilber hergestellt wurden. Es blieb etwas fraglich, wie genau das oben beschriebene reine Zink abgewogen werden konnte; deshalb war das wahre Konzentrationsverhältnis beider nicht mit der Zuverlässigkeit bekannt, wie sie bei der Verdünnung jedes einzelnen erreichbar war.

---

[1]) Journ. of the Amer. Electrochem. Soc. Trans. **5**, 59 (1904).

[2]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch S. 362.

Eine Potentialmessung hätte eine unmittelbare Auskunft hierüber geben können, indem man $\frac{c_1}{c_2}$ aus der Gleichung, in der π und T bekannt waren, berechnete. Da dies nicht geschah, so wurde kein aus Nr. 3 gewonnenes Amalgam gegen ein aus Nr. 1 gewonnenes gemessen, sondern wir ermittelten zwei unabhängige Reihen von Ergebnissen, aus deren Übereinstimmung einige Schlüsse mit beträchtlicher Sicherheit gezogen werden konnten.

Es wurde weiter die Möglichkeit erwogen, dass die verdünntesten Amalgame während der Messung polarisiert werden möchten. Kurzdauernde Ströme zwischen 0·001 und 0·00001 Volt, die in ihrer Richtung abwechselnd einen Widerstand von 1000 Ohm durchfliessen, können nur unendlich kleine Zinkmengen befördern.

Nichtsdestoweniger wurden vor jeder Messung die zu erwartenden Potentiale grob berechnet, um weitgehende Unterschiede beim ersten Kontakt zu vermeiden, und vor den endgültigen Ablesungen wurde das Element geschüttelt, um die Amalgamoberflächen zu erneuern.

Zahlen und Berechnungen mögen an einem typischen Fall folgen:

Zusammensetzung des Amalgams.

1. Amalgampipette Nr. 3	= 121·543
2. Amalgampipette Nr. 3	= 106·845
Amalgam Nr. 3	= 14·698
1. Wägerohr + Quecksilber	= 112·26
2. Wägerohr + Quecksilber	= 69·32
Gewicht des Quecksilbers	= 42·94
Gewicht des Amalgams Nr. 3	= 14·70
Gesamtgewicht des verdünnten Amalgams	= 57·64

Dies verdünnte Amalgam wurde mit Nr. 4 bezeichnet.

Zink, das beim Mischen sich im Ammoniak gelöst hatte.

	Ablesung
Ferrocyankalium in der Bürette 1.	46·25
Ferrocyankalium in der Bürette 2.	46·30
Verbrauchtes Ferrocyankalium	0·05
Für den Umschlag verbraucht	0·01
Gesamte gelöste Zinkmenge	0·04 . 0·003 = 0·00012 g

14·70 g Amalgam, die 0·909 % oder 0·013 g Zink enthielten, wurden verwandt; 0·00012 g Zink sind fast genau 0·1 % der Gesamtmenge. Es muss daher das aus den Gewichten des Amalgams und Quecksilbers berechnete Konzentrationsverhältnis mit 1·001 multipliziert werden, um die für das aufgelöste Zink erforderliche Korrektur einzuführen.

Das 0·91 %ige „Ur"-Amalgam hatte die Dichte 13·465 bei 20·00°. Das nun verdünnte, $\frac{14·7}{57·6}$ · 0·91 %ige Amalgam hatte die Dichte 13·528. Hieraus ergibt sich die

Berechnung des Konzentrationsverhältnisses der beiden Amalgame Nr. 3 und 4 folgendermassen:

$$\frac{c_3}{c_4} = \frac{57{\cdot}64}{14{\cdot}698} \cdot \frac{13{\cdot}465}{13{\cdot}527} \cdot 1{\cdot}001 = 3{\cdot}908; \quad \log \frac{c_3}{c_4} = 0{\cdot}59198.$$

In der gleichen Weise wurden die Konzentrationsverhältnisse der andern, aus Nr. 3 hergestellten, verdünnten Amalgame berechnet. Diese finden sich in der nachfolgenden Tabelle; die paar Korrekturen für die Gewichte und die Korrektionsfaktoren für gelöstes Zink sind ohne nähere Angabe eingeführt.

Nr. des Amalgams	Bezeichnung des „Ur"-Amalgams	Gewicht des „Ur"-Amalgams	Gewicht des reinen Quecksilbers	Dichteverhältnis	Korrektionsfaktor für gelöstes Zink	$\log \frac{c_3}{c_m}$ %	$\log \frac{c_3}{c_n}$ %
3	Metall. Zink [1]	1·116	120·98	—	—	0·909	0·00000
4	Nr. 3	14·698	42·94	$\frac{13{\cdot}465}{13{\cdot}527}$	1·001	0·59198	0·59198
5	Nr. 3	7·114	105·96	$\frac{13{\cdot}465}{13{\cdot}540}$	1·0014	1·19951	1·19951
6	Nr. 5	34·436	107·24	$\frac{13{\cdot}540}{13{\cdot}543}$	1·0015	0·61484	1·81435

Nachdem die vier Amalgame Nr. 3, 4, 5 und 6 so hergestellt worden waren, wurden sie unter Beachtung aller Vorsichtsmassregeln in die vier Becher des Elements gegeben und ihre Potentiale unter folgenden Bedingungen gemessen:

Temperatur des Thermostaten (korrigiert) 23·09° = 296·17° abs.; Temperatur des 1 Volt-Elements 21°; sein Potential also gleich 0·9925.

Als Formel für die Berechnung von π ergibt sich also:

$$\pi = \frac{8{\cdot}316\,.\,T\,.\,2{\cdot}3026}{2\,.\,96580} \cdot \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Für das Amalgampaar Nr. 4 und 6 ergibt sich $\log \frac{c_4}{c_6}$, indem man:

$$\log \frac{c_3}{c_4} \text{ von } \log \frac{c_3}{c_6} \text{ subtrahiert; es ist ja } \frac{c_3}{c_6} : \frac{c_3}{c_4} = \frac{c_4}{c_6}.$$

[1]) 0·006 g von diesem Zink hatten sich bei der Amalgamierung im Ammoniak gelöst. Das Gewicht des im Quecksilber gelösten Zinks war also 1·110 oder 0·909 %.

Potentiale von Zinkamalgamen; vorläufige Versuchsreihe (Element I).

	Gemessenes Paar	$\log \frac{c_n}{c_m}$	π beobachtet als Bruchteil von X	π korr. unter Berücksichtigung der Fehler des Potentialmessapparates	π in internationalen Volt	Berechnet für t = 23·09°	Differenz π ber. — π beob.
a	3—4	0·59198	0·016265	0·016267	0·016115	0·01738	+ 0·001265
b	4—5	0·60753	0·017685	0·017664	0·01753	0·017835	+ 0·000305
c	5—6	0·61484	0·018295	0·018267	0·01813	0·01805	— 0·00008
d	3—5	1·19951	0·033885	0·033885	0·03363	0·03521	+ 0·00158
e	3—6	1·81435	0·05212	0·052123	0·06173	0·05326	+ 0·00153
f	4—6	1·22237	0·035915	0·035901	0·03563	0·03588	+ 0·00024

Die Ergebnisse stehen untereinander ziemlich, aber nicht ganz im Einklang. Es wurden daher weitere Messungen mit ähnlichen Elementen unter noch grösserer Vorsicht ausgeführt, die unten angegeben sind.

Konzentrationsverhältnisse der Zinkamalgame; zweite Versuchsreihe (Element II).

Nr. des Amalgams	„Ur"-Amalgam	Gewicht des „Ur"-Amalgams	Gewicht des reinen Quecksilbers	Dichteverhältnis	Korrektionsfaktor für gelöstes Zink	$\log \frac{c_2}{c_n}$
1	Zink	1·1665[1]	128·89	—	—	0·00375
2	Nr. 1	27·020	133·10	$\frac{13·467}{13·533}$	1·0025	0·77546
7	Nr. 1	21·530	22·667	$\frac{13·467}{13·509}$	1·0005	0·31504
8	Nr. 2	11·818	99·99	$\frac{13·533}{13·543}$	1·003	1·75236

Potentiale von Zinkamalgamen; zweite Versuchsreihe (Element II).

Temperatur des Thermostaten (korrigiert) = 23·01°, c = 296·09° abs.; Temperatur des 1 Volt-Elements 20°; elektromotorische Kraft desselben also 0·9924.

	Gemessenes Paar	$\log \frac{c_n}{c_m}$	π beobachtet als Bruchteil von X	π korr. unter Berücksichtigung der Fehler des Potentialmessapparates	π in internationalen Volt	Berechnet für t = 23·01°	Differenz π ber. — π beob.
a	1—7	0·31129	0·00838	0·008344	0·00828	0·009135	0·000855
b	1—2	0·77171	0·02140	0·021405	0·02124	0·02265	0·00141
c	1—8	1·74861	0·050165	0·050182	0·04980	0·05132	0·00152
d	7—2	0·46042	0·01306	0·01305	0·01295	0·013515	0·000565
e	7—8	1·43732	0·04182	0·041838	0·04152	0·042185	0·000665
f	2—8	0·97690	0·028805	0·028784	0·028565	0·02867	0·00105

Summe von *a* und *d* und *f* = 0·049795; *c* = 0·04980.
Summe von *a* und *f* = 0·02123; *b* = 0·02124.
Summe von *d* und *f* = 0·041515; *e* = 0·04152.

[1]) Beim Amalgamieren lösten sich 0·005 g Zink im Ammoniak; das Amalgam enthielt also 1·1615 g Zink oder 0·8932 %.

Die Übereinstimmung zwischen den Summen mehrerer Potentialdifferenzen und den beobachteten Werte der Gesamtsummen ist ausserordentlich zufriedenstellend. In den übrigen endgültigen Versuchen waren die erhaltenen Kontrollen durchweg ebenso gut; deshalb werden von nun ab Messungen, die nur zur Prüfung der Genauigkeit anderer angestellt wurden, nicht mit den Tabellen der Ergebnisse aufgeführt.

Die beobachteten Potentiale sind während des Tages konstant, falls sich die Temperatur des Elements nicht ändert. Nach 48 Stunden wurde Element II, nachdem der Wasserstoffstrom unterbrochen worden war, und der Thermostat sich abgekühlt hatte, auf die alte Temperatur erwärmt und ergab dann folgende Werte:

Nr.	Neuer Wert (beob.)	Alter Wert (beob.)
1—2	0·021415	0·02140
1—7	0·00839	0·00838
2—8	0·02888	0·028805
7—2	0·01307	0·01306

Die Potentialunterschiede hatten durchweg zugenommen um Werte, die mit der Verdünnung der Amalgame unmittelbar zusammenhängen. Die Ursachen dieser Änderungen waren wahrscheinlich Diffusion von Sauerstoff aus der Luft in das Element oder Konzentrationsänderungen in verschiedenen Teilen des Elektrolyten durch Verdampfung und Verdichtung an den obern Teilen des Elements. Die Unterschiede sind aber nicht sehr gross, und die frühern Werte dürfen wohl mit Sicherheit als genau angenommen werden.

Versuchen wir jetzt, die erhaltenen Ergebnisse zu verallgemeinern: in allen Fällen — von einem abgesehen — sind die berechneten Potentialwerte grösser als die beobachteten; die Differenz zwischen beiden, die wir von jetzt ab D_π nennen wollen, ist am grössten, wenn ein konzentriertes Amalgam mit einem verdünnten verglichen wird, wie in der Kette I*d*; am kleinsten, wenn zwei verdünnte Amalgame in Betracht kommen, wie in der Kette II*f*; in einem derartigen Fall I*c* kehrt sich das Vorzeichen von D_π tatsächlich um.

Um die erhaltenen Ergebnisse graphisch darzustellen, könnte man folgenden Weg einschlagen; man nimmt Elemente an, deren eine Elektrode ein Bezugsamalgam A ist, das ein Grammatom Zink im Volumen V_3 enthält, und deren andere je verschiedene Amalgame sind, die man durch Verdünnen eines gegebenen Volumens von A auf die Volumina V_n, V_n', V_n'' ... bekommt. Trägt man die Werte von V als Abszissen, die Potentiale der entsprechenden Elemente als Ordinaten auf, so er-

geben sich zwei Kurven, eine für die beobachteten, eine für die berechneten Potentiale. Der Abstand zwischen je zwei Ordinaten ist D_π.

Diese Kurven sind, aber in einem gewöhnlichen Massstab gezeichnet, nicht empfindlich genug, um die Genauigkeit unserer Messungen wiederzugeben, denn einige unserer Potentialwerte sind bis auf $^1/_{5000}$ sicher. Trägt man aber die Logarithmen des Konzentrationsverhältnisses als Abszissen, die D_π als Ordinaten auf, so erhält man eine sehr empfindliche Kurve in einem kleinen Massstab (Fig. 6).

Amalgam Nr. 3, das konzentrierteste, das wir benutzt hatten, wurde als Norm genommen und alle andern auf dieses bezogen. Tatsächlich wurde Nr. 3 nie mit Nr. 1 verglichen, aber der berechnete Konzentrationsunterschied war so gering, dass Punkt (1) mit Sicherheit interpoliert werden kann; seine Abszisse ist 0·00375, woraus sich seine Ordinate zu 0·00001 ergibt. Die Messungen an Amalgamen, die von Nr. 1 gewonnen wurden, beginnen von diesem Punkt, als wäre er ein unabhängiger Ausgangspunkt. So werden alle gewonnenen Versuchsergebnisse vergleichbar.

Diese Kurve kann nun weiter leicht dazu benutzt werden, Werte von D_π für irgend eine Kette vorauszusagen, die zwei Amalgame A_m und A_n von bekannter Konzentration enthält.

Es sei:

π_1 = das für die Kette $A_3 \rightarrow A_m$ berechnete Potential.
π_2 = das für die Kette $A_3 \rightarrow A_n$ berechnete Potential.
π_3 = das für die Kette $A_m \rightarrow A_n$ berechnete Potential.

Dann ist:

$\pi_1 - D_{\pi 1}$ = das für die Kette $A_3 \rightarrow A_m$ beobachtete Potential.
$\pi_2 - D_{\pi 2}$ = das für die Kette $A_3 \rightarrow A_n$ beobachtete Potential.
$\pi_3 - D_{\pi 3}$ = das für die Kette $A_m \rightarrow A_n$ beobachtete Potential.

Es ist nun:

$$\pi_1 + \pi_3 = \pi_2,$$

wie vorher bewiesen worden ist. Ferner:

$$(\pi_1 - D_{\pi 1}) + (\pi_3 - D_{\pi 3}) = (\pi_2 - D_{\pi 2})$$

aus dem gleichen Grunde. Deshalb:

$$D_{\pi 1} + D_{\pi 3} = D_{\pi 2} \text{ und: } D_{\pi 3} = D_{\pi 2} - D_{\pi 1}.$$

Man braucht deshalb die Werte π_1 und π_2 gar nicht zu berechnen: es genügt, dass man den Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses für jedes Amalgam gegen A_3 bis auf 0·01 genau bestimmt, die diesen

Logarithmen entsprechenden Ordinaten aufsucht und die kleinere von der grössern abzieht. Die Differenz ist die gesuchte Grösse $D_{\pi 3}$.

Da $D_{\pi 1} + D_{\pi 3} = D_{\pi 2}$, lässt sich $D_{\pi 2}$ voraussagen, falls $D_{\pi 1}$ und $D_{\pi 3}$ bekannt sind. Diese Methode wird mehrfach nacheinander benutzt werden, um den Wert der ganzen Ordinate zu finden bei Amalgamen, die nicht unmittelbar mit A_3 verglichen worden waren. Natürlich liegt hier eine gewisse Gefahr vor, dass Fehler sich summieren, aber die

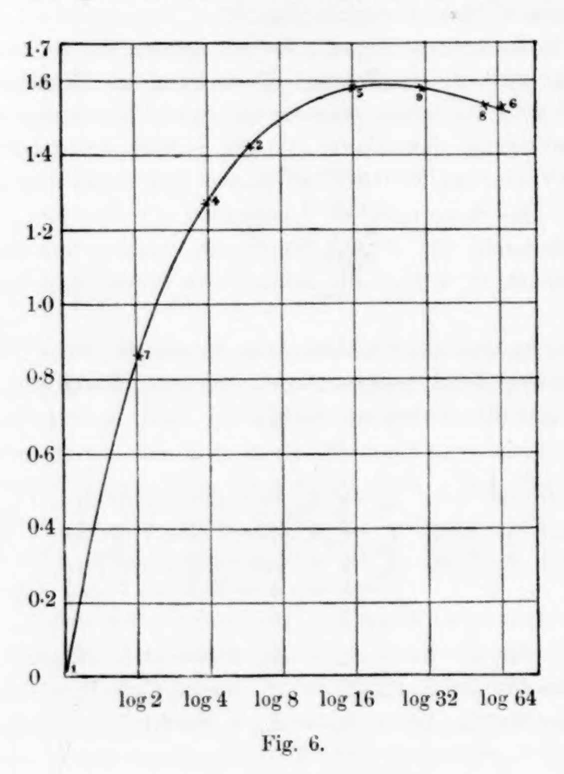


Fig. 6.

Vorläufige Ergebnisse mit Zinkamalgamen. Die Abweichungen vom theoretischen Potential sind als Ordinaten, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen aufgetragen. Das konzentrierteste Amalgam am Nullpunkt enthielt etwa 0·9 % Zink. Der absteigende Kurvenast rechts ist einer Oxydation zuzuschreiben.

Gestalt der Kurve in ihren verschiedenen Teilen — worauf es allein ankommt — kann nicht wesentlich geändert werden und der prozentuale Fehler kann nie vergrössert werden.

Es war jetzt erwünscht, einen Punkt auf der Kurve zwischen (5) und (8) zu kennen, weshalb ein neues Amalgam, Nr. 9, bereitet wurde.

Gewicht des Amalgams Nr. 2	= 18·775
Gewicht des Quecksilbers	= 77·90
Korrektionsfaktor für gelöstes Zink	= 1·002
Ungefährer Prozentgehalt an *Zn* in Nr. 9	= 0·029

$$\frac{c_2}{c_9} = \frac{96{\cdot}675}{18{\cdot}775} \cdot \frac{13{\cdot}533}{13{\cdot}542} \cdot 1{\cdot}002 + \log \frac{c_2}{c_9} \qquad = 0{\cdot}71241$$

$$\log \frac{c_3}{c_2} \qquad = 0{\cdot}77546$$

$$\log \frac{c_3}{c_9} \cdot 0{\cdot}71241 + 0{\cdot}77546 \qquad = 1{\cdot}48787$$

π (2—9) beobachtet = 0·02088; korrigiert unter Berücksichtigung von Fehlern des Potentialmessapparats 0·02090, auf internationale Volt umgerechnet 0·02074.

π (2—9) berechnet = 0·020895; D_π für (2—9) = 0·000155. Der wahrscheinliche Wert für D_π (3—9) ist gleich der Summe von D_π (2—9) + D_π (1—2) und D_π (3—1).

D_π (3—9) = 0·000155 + 0·00141 + 0·00001 = 0·001575.

Punkt 9 fällt gut auf die Kurve.

Die Kurve in ihrer jetzigen Gestalt sagt aus, dass das Potential zwischen zwei Amalgamen, die weniger als $^1/_{400}$ eines Prozentes Zink enthalten, grösser sein wird, als es die osmotische Formel verlangt; ferner, dass dieser Einfluss zunehmen wird, wenn man unendlicher Verdünnung sich nähert. Dieser letzte Umstand weist darauf hin, dass eher ein experimenteller Fehler vorliegen muss, als irgend welche unzutreffende Annahme in der Formel; denn unendliche Verdünnung macht gewöhnlich störende Einflüsse sekundärer Art unendlich klein. Oxydation, der schlimmste Feind für jeden, der auf diesem Gebiet arbeitet, wurde als Fehlerquelle vermutet; eine Berechnung lehrt, dass die Aufnahme von 0·00003 g Sauerstoff durch jede der verdünnten Lösungen Nr. 4, 9, 6 und 8 genügen würde, um den fallenden Kurvenast zu erklären. Es ist durchaus möglich, dass trotz unserer Vorsichtsmassregeln diese Gasmenge an den vorhandenen Glaswänden adsorbiert oder in dem Wasserstoff enthalten war, der durch die Amalgame strömte. Ein Amalgam, das so konzentriert war wie Nr. 3, konnte hierdurch nicht in seinem Verhalten geändert werden; gelang es also, gewogene Mengen dieses Amalgams in dem Element selbst mit Quecksilber luftfrei zu verdünnen, so mussten die so gefundenen D_π-Werte fehlerfrei sein. Nun lag die Gefahr nahe, dass man kleine Tropfen des Amalgams aus den Pipettenspitzen verlieren konnte, und dies liess es unzweckmässig erscheinen, kleinere Mengen als 10 g bei jeder Bestimmung abzuwägen. Es ist ferner unbequem und verschwenderisch, solche Mengen auf das Hundertfache, Fünfzigfache oder auch nur Zehnfache zu verdünnen; ferner ist es entschieden schwierig, solch ein Gemenge ohne Rührer gründlich zu durchmischen. War es nun vielleicht möglich, die letzte Hälfte der wahren Kurve für D_π dadurch zu erhalten, dass man verschieden verdünnte Amalgame in dem Elektrodengefäss in passender Weise verdünnte?

Um diese Aufgabe zu lösen, denke man sich eine Reihe von Ketten, deren Konzentrationsverhältnis immer gleich einer beliebigen Zahl, etwa 2 ist. Die erste Kette enthält zwei konzentrierte Amalgame, c_1 und c_2, während in den folgenden Ketten das Verhältnis in der allgemeinen Form $\frac{\frac{c_1}{m}}{\frac{c_2}{m}}$ ausgedrückt ist, wo m eine Zahl ist, die beliebig vergrössert werden kann. Am Anfang der Kurve genügt eine verhältnismässig kleine Vergrösserung des m, um eine messbare Änderung für das D_π der Kette hervorzurufen. Aber in den weitern Teilen der Kurve kann m sich beträchtlich ändern — wohl um mehrere Prozente —, ohne dass sich D_π merklich ändert. Benutzt man daher diese Methode, die Amalgame zu verdünnen, so braucht die wahre Konzentration des Amalgams nur bis auf 1—2 % genau bekannt zu sein; bloss das Konzentrationsverhältnis muss mit Sicherheit bestimmt sein, wenn die Verdünnung des „Ur"-Amalgams bereits gross ist.

Es wurden einige vorläufige Probeversuche nach dieser Methode angestellt. Reines Quecksilber wurde in eine Pipette gesogen, die denen glich, welche für die Amalgame benutzt wurden, und darin eingeschmolzen, ohne dass besondere Vorsichtsmassregeln angewandt wurden, um die Luft auszuschliessen. Das Element wurde zusammengesetzt, in der gewöhnlichen Weise von Luft befreit und eine bekannte Menge des sehr verdünnten Amalgams Nr. 8 hineingegeben. Die Pipette wurde vorher und nachher auf einer grossen Wage gewogen, die mindestens Milligramme genau zu bestimmen erlaubte. Das rasche Aufeinanderfolgen der Wägungen machte ein Gegengewicht unnötig. Darauf wurde eine bekannte Quecksilbermenge in demselben Becher des Elements fliessen gelassen. Ehe man die Pipette aus dem Gefäss heraushob, wurden durch Klopfen etwa lose in den Kapillaren hängende Tropfen entfernt. Die Kapillaren waren so lang, dass sie in den weitern Teil des Gefässes hineinreichten, ohne dass sie den Elektrolyten berührten. Der Gewichtsverlust der Pipette mass unter diesen Umständen die Menge des zugeführten Stoffes. Zwei nach dieser Methode ausgeführte Verdünnungen führten zu den Amalgamen Nr. 10 und 11, deren Konzentrationsverhältnisse berechnet, und deren Potentiale gemessen wurden. Die Dichten von Nr. 8 und 10 sind praktisch identisch. Die Korrektion für gelöstes Zink fällt hier natürlich fort.

Quantitative Ergebnisse.

Nr. 10.

Gewicht des Amalgams Nr. 8	18·740
Gewicht des Quecksilbers	17·442
	36·182

$$\log \frac{c_8}{c_{10}} = 0{\cdot}28573.$$

Nr. 11.

Gewicht des Amalgams Nr. 8	9·845
Gewicht des Quecksilbers	11·407
	21·252

$$\log \frac{c_8}{c_{11}} = 0{\cdot}33418.$$

Potentiale von Zinkamalgamen. Vorläufiger Versuch mit verdünnten Lösungen.

π des 1-Voltelements = 0·9928; t des Thermostaten = 23·08°.

Gemessenes Paar	π beobachtet als Bruchteil des 1-Voltelements	π korrigiert als Bruchteil des 1-Voltelements	π in internationalen Volt	π berechnet	D_π
8—10	0·00846	0·008425	0·00836	0·008325	0·000025
8—11	0·00983	0·00980	0·009725	0·009805	0·00008

Die Versuche deuten darauf hin, dass D_π positiv sein sollte, selbst wenn die beiden benutzten Amalgame äusserst verdünnt sind. Da aber $\log \frac{c_8}{c_{10}}$ dem $\log \frac{c_8}{c_{11}}$ fast gleich ist, weist der ausgesprochene Unterschied in den Werten für D_π auf experimentelle Fehler hin; es musste also noch grössere Sorgfalt beobachtet werden.

Die einzigen noch denkbaren Fehlerquellen waren Verlust an Material beim Einführen und ungenügendes Durchmischen des Amalgams mit dem Quecksilber.

Die erste Schwierigkeit wurde dadurch umgangen, dass man eine Kapillare von ½ mm Durchmesser verwandte, die an ihrem Ende etwas schmäler wurde. Das Schütteln der Elemente war eine sehr langwierige Verrichtung, da die Glasspirale, die die Verbindung mit dem Wasserstoffentwickler herstellte, nur einen kleinen Spielraum liess. Nach fünfzehn Sekunden war das beobachtete Potential immer innerhalb einiger Einheiten in der fünften Stelle dem gleich, der als Grenzwert nach langdauerndem Schütteln erreicht wurde. Dieser Grenzwert wurde als wahrer Wert des Elements genommen.

Wie zu erwarten war, erhielt man beim ersten Ablesen immer

einen zu hohen Wert, wenn man das Quecksilber auf das Amalgam fliessen liess, einen zu niedrigen im umgekehrten Falle.

Es wurde nun ein neues Amalgam, Nr. 12, hergestellt, das fast die gleiche Konzentration wie Nr. 5 hatte. Aus diesem wurden Nr. 13, 14, 17 und 18 durch Verdünnen im Messgefäss, wie oben beschrieben, gewonnen. Verschiedene Eigenheiten der Ergebnisse wurden beobachtet, ohne dass sie zuerst erklärt werden konnten. Schliesslich stellte sich heraus, dass in Pipette Nr. 12 Oxydation vor sich gehen musste, und eine sorgfältige Untersuchung führte zur Entdeckung eines ganz kleinen Loches dort, wo das obere Rohr abgeschmolzen worden war. Ein Versuch lehrte, dass verschiedene Proben dieses Amalgams beträchtliche Potentialunterschiede gegeneinander ergaben. Der Rest von Nr. 12 wurde nicht weiter verwandt, und alle Ergebnisse, die mit ihm erhalten worden waren, wurden verworfen.

Wir entschlossen uns, jetzt eine Reihe von endgültigen Messungen auszuführen, wobei wir alle diejenigen mit der grössten Vorsicht wiederholten, bei welchen Amalgame in Betracht kamen, die verdünnter als Nr. 2 waren. Um die letzten Luftreste auszuschliessen, wurde das reinste Quecksilber folgendermassen unmittelbar in die Pipette hineindestilliert: das Kühlrohr des früher beschriebenen rein gläsernen Apparats wurde an das Einlassrohr der Pipette, die sich in einer horizontalen Lage befand, angeschmolzen. Das kapillare Ende wurde unterhalb des Hahns abgeschnitten, und an einer Stelle wurde ein Rohr angeschmolzen, das zur Luftpumpe führte. Die Destillation wurde in der gewohnten Weise in einem Wasserstoffstrom so lange ausgeführt, bis sich 300 g Quecksilber in der Halbkugel unterhalb des Ein- und Auslaufrohres gesammelt hatte. Darauf wurde der Hahn geschlossen und das ganze System mit Wasserstoff gefüllt. Das Einlaufrohr wurde dann wie sonst zu einem Haken verschmolzen. Keine irgendwie nennenswerte Sauerstoffmenge hatte in dem Quecksilber oder in seinem Dampfe vorhanden sein können. Darauf wurde die Verbindung mit der Luftpumpe abgeschnitten und an ihrer Stelle die kapillare Spitze angeschmolzen. Die nächste Aufgabe war, die das Ausflussrohr füllende Luft durch Quecksilber zu ersetzen. Es genügt nicht, die Pipette aufrecht zu halten und den Hahn zu öffnen; denn das Quecksilber rinnt in die Kapillare hinunter, ohne das dazwischenliegende weitere Rohrstück zu füllen. Dank der Elastizität des abgeschlossenen Gasvolumens wird Quecksilber bei jeder Bewegung herausgespritzt, und ein genaues Wägen wird unmöglich. Es wurde deshalb das Ausflussrohr durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen gesteckt und dann auf ein

dickwandiges Reagensrohr gesetzt, das seitliche Ansätze hatte, die zu einer Luftpumpe und einem Wasserstoffvorrat führten. Sobald die Luft durch Wasserstoff ersetzt war, wurde der Druck etwas erniedrigt und die Pipette so gedreht, dass ihre Spitze etwas höher lag als ihr bauchiger Teil; eine Quecksilbersäule hing dann noch in dem Rohr, das den Hahn mit dem bauchigen Teil verband, und beim Öffnen des Hahns stieg das Quecksilber langsam in das Ausflussrohr und füllte es völlig aus. Entfernte man Reagensrohr und Gummistopfen, so war die Pipette, die sauerstofffreies Quecksilber enthielt, für den Gebrauch fertig. Mit diesem reinen Quecksilber wurden die Amalgame Nr. 2, 22 und 9 in der Zelle verdünnt; die Ergebnisse waren die folgenden:

Verdünnung des Amalgams Nr. 2.

Quantitative Ergebnisse.

Nr. 19.

Gewicht des Amalgams Nr. 2	7·732
Gewicht des Quecksilbers	13·985
	21·717

$$\log \frac{c_2}{c_{19}} = 0{\cdot}44825.$$

Nr. 20.

Gewicht des Amalgams Nr. 2	8·631
Gewicht des Quecksilbers	19·017
	28·248

$$\log \frac{c_2}{c_{20}} = 0{\cdot}51467.$$

Nr. 21.

Gewicht des Amalgams Nr. 2	6·690
Gewicht des Quecksilbers	12·236
	18·926

$$\log \frac{c_2}{c_{21}} = 0{\cdot}45133.$$

Potentiale von Zinkamalgamen. Vierte Versuchsreihe.

Verdünnte Amalgame.

π des 1-Voltelements = 0·9926; t des Thermostaten = 23·10°.

Gemessenes Paar	π beobachtet als Bruchteil des 1-Voltelements	π korrigiert als Bruchteil des 1-Voltelements	π in internationalen Volt	π berechnet	Differenz $D\pi$
2—19	0·013085	0·013076	0·01298 —	0·01316	0·00018 +
2—20	0·01505	0·015027	0·01491	0·01511	0·00020
2—21	0·01317	0·013161	0·01306	0·01325	0·00019

Hier hätten die Kontrollmessungen mit dem Normalamalgam eingefügt werden können, die zu genau demselben Ergebnis führten.

Der nächste Teil der Kurve, der zu untersuchen war, lag jenseits des Punktes (5). Amalgam Nr. 5 war fast völlig aufgebraucht, so dass ein neues Amalgam, Nr. 22, hergestellt und in den früher benutzten Apparat eingefüllt wurde.

Gewicht des Amalgams Nr. 1	10·50	Korrektionsfaktor für *Zn*	1·0016
Gewicht des Quecksilbers	157·54	Verhältnis der Dichten	13·464
	168·04		13·540

Konzentration des Amalgams in Werten von Nr. 1 ausgedrückt:

$$\frac{c_1}{c_{22}} = \frac{168\cdot04}{10\cdot495} \cdot \frac{13\cdot466}{13\cdot540} \cdot 1\cdot0015; \quad \log\frac{c_1}{c_{22}} = 1\cdot20262.$$

Konzentration auf Nr. 3 bezogen, $\log\frac{c_3}{c_{22}} = 1\cdot20637$:

$\pi_{(1-22)}$ beobachtet	0·03402
$\pi_{(1-22)}$ korrigiert	0·033996
$\pi_{(1-22)}$ in internationalen Volt	0·03374
$\pi_{(1-22)}$ berechnet	0·03530
D_π	0·00156
Gesamtwert der Ordinate 0·00156 + 0·00001	0·00157

Als 3—5 gemessen wurde, war D_π 0·00158 für ungefähr genau die gleiche Verdünnung. Dies zeigt, dass der Einfluss der Oxydation beim Einfüllen nahezu konstant bleibt.

Was nun das Verdünnen des Amalgams Nr. 22 in dem Element betrifft, so fand sich:

Quantitative Ergebnisse.

Nr. 23.

Gewicht des Amalgams Nr. 22	12·606
Gewicht des Quecksilbers	13·463
	26·069

$$\log\frac{c_{22}}{c_{23}} = 0\cdot31547.$$

Nr. 24.

Gewicht des Amalgams Nr. 22	11·473
Gewicht des Quecksilbers	12·259
	23·732

$$\log\frac{c_{22}}{c_{24}} = 0\cdot31559.$$

Potentiale von Zinkamalgamen. Fünfte Versuchsreihe.
Sehr verdünnte Amalgame.

π des 1-Voltelements; $t = 23\cdot09°$.

Gemessenes Paar	π beobachtet in Bruchteilen des 1-Voltelements	π korrigiert in Bruchteilen des 1-Voltelements	π in internationalen Volt	π berechnet	Differenz D_π
22—23	0·009325	0·009285	0·009215	0·00926	0·000045
22—24	0·00933	0·00929	0·00922	0·009265	0·000045

Dies war eine der erfreulichsten Messungen der Untersuchung; ehe die Potentiale berechnet wurden, erstaunte die zufällige Übereinstimmung der beiden Beobachtungen. Nachdem die Berechnungen ausgeführt waren, zeigte sich, dass die vorausgesagten Werte auch sehr dicht beieinander lagen; der geringe Unterschied war von der erwarteten Grösse und hatte das richtige Vorzeichen.

Verdünnung des Amalgams Nr. 9 in dem Element.
Quantitative Ergebnisse.

Nr. 15.

Gewicht des Amalgams Nr. 9	12·424
Gewicht des Quecksilbers	14·835
	27·259

$$\log \frac{c_9}{c_{15}} = 0{\cdot}34125.$$

Nr. 16.

Gewicht des Amalgams Nr. 9	13·101
Gewicht des Quecksilbers	15·846
	28·947

$$\log \frac{c_9}{c_{16}} = 0{\cdot}34427.$$

Potentiale von Zinkamalgamen. Letzte Versuchsreihe.
Sehr verdünnte Amalgame.
π des 1-Voltelements 0·9925; $t = 23{\cdot}09^{\circ}$.

Gemessenes Paar	π beobachtet in Bruchteilen des 1-Voltelements	π korrigiert in Bruchteilen des 1-Voltelements	π in internationalen Volt	π berechnet	Differenz
9—15	0·01005	0·01006	0·00998	0·010015	0·000035
9—16	0·01013	0·01014	0·01006	0·01010	0·00004

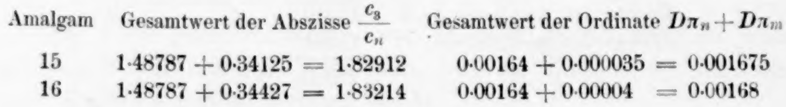
Die untereinander übereinstimmenden und zuverlässigen Ergebnisse machen es möglich, die wahre D_π-Kurve über den Punkt 2 hinaus zu konstruieren. Zu diesem Zweck ist es bequem, vom Punkt 2 auszugehen, der zunächst als richtig gelegen angesehen werden mag; seine Abszisse ist 0·077546, seine Ordinate, durch Interpolation auf Nr. 3 bezogen, ist 0·00141 + 0·00001 oder 0·00142.

Amalgam	Gesamtwert der Abszisse $\frac{c_9}{c_n}$	Gesamtwert der Ordinate $D\pi_n + D\pi_m$
19	0·77546 + 0·44825 = 1·22371	0·00142 + 0·00018+ = 0·00160+
20	0·77546 + 0·51467 = 1·29013	0·00142 + 0·00020 = 0·00162
21	0·77540 + 0·45133 = 1·22679	0·00142 + 0·00019 = 0·00161

Die Kurve erstreckt sich jetzt vom Punkt 2 aus durch die Punkte 19, 20 und 21; die Ordinate $\left(\log \frac{c_3}{c_{22}} = 1{\cdot}20637\right)$, die hinreichend genau die wahre Konzentration des Amalgams Nr. 22 angibt, schneidet sie beim Punkt 22; der Wert der Ordinate ist so zu 0·00160 festgelegt. Indem man wieder von diesem Punkt ausgeht, kann man die Kurve bis zu den Amalgamen 23 und 24 ausdehnen.

Amalgam	Gesamtwert der Abszisse $\frac{c_3}{c_n}$	Gesamtwert der Ordinate $D\pi_n + D\pi_m$
23	1·20627 + 0·31547 = 1·52184	0·00160 + 0·000045 = 0·001645
24	1·20637 + 0·31559 = 1·52196	0·00160 + 0·000045 = 0·001645

In der gleichen Weise ergibt sich der Wert der Ordinate $\left(\log \frac{c_3}{c_9} = 1{\cdot}48787\right)$ zu 0·00164, und die Kurve lässt sich bis zu den noch verdünntern Amalgamen 15 und 16 ausdehnen, die aus dem Amalgam 9 hergestellt wurden.



Amalgam	Gesamtwert der Abszisse $\frac{c_3}{c_n}$	Gesamtwert der Ordinate $D\pi_n + D\pi_m$
15	1·48787 + 0·34125 = 1·82912	0·00164 + 0·000035 = 0·001675
16	1·48787 + 0·34427 = 1·83214	0·00164 + 0·00004 = 0·00168

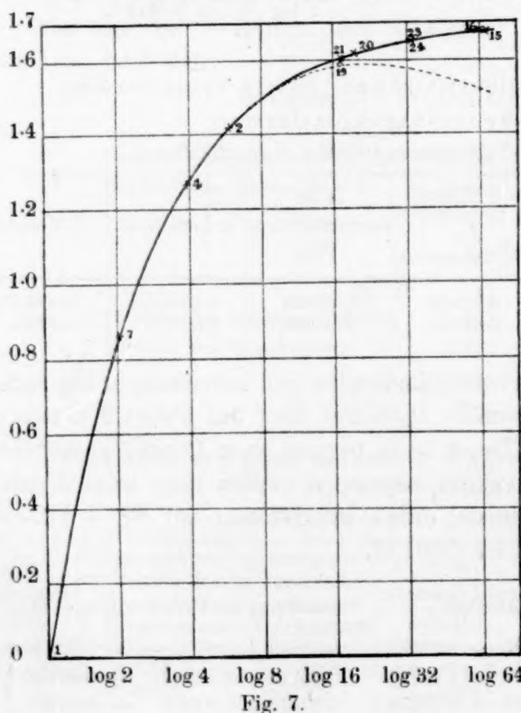


Fig. 7.

Endgültige Ergebnisse mit Zinkamalgamen.

Die Abweichungen vom theoretischen Potential sind in Millivolt als Ordinate, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen aufgetragen. Das konzentrierteste Amalgam am Nullpunkt enthielt etwa 0·9 % Zink. Die punktierte Kurve ist eine Wiederholung von Fig. 6, die ausgezogene stellt die genauern Ergebnisse dar, die nicht durch Oxydation entstellt sind.

Trägt man diese Werte ein (Fig. 7), so sieht man, wieviel durch den strengen Ausschluss des Sauerstoffs gewonnen worden ist.

Da sich die „Oxydationskurve“ der wahren Kurve in der Nähe des Punktes 2 sehr weitgehend anschmiegt, so folgt daraus, dass Amalgam Nr. 2 nicht messbar durch die Oxydation verändert worden ist; dieser Einfluss tritt erst bei den sehr verdünnten Amalgamen zutage; er war offenbar dem Sauerstoff zuzuschreiben, der irgendwann bei der umständlichen Handhabung in den frühern Versuchen absorbiert wurde.

Es fehlte an Zeit, um noch viele verdünnte Amalgame jenseits der Punkte 15 und 16 zu untersuchen. Man darf aber mit Sicherheit schliessen, dass die beobachteten Potentiale den berechneten zunehmend mehr sich annähern werden, je grösser die Verdünnung ist, denn die Kurve wird offenkundig mit zunehmender Verdünnung immer horizontaler, d. h. sie erfüllt immer mehr die Forderungen, die das Gasgesetz stellt. Es ist aber zu bemerken, dass schon die Amalgame 15 und 16 sehr verdünnt sind, enthalten sie doch nur 0·014 Gewichtsprozente Zink. Alles dieses wird später näher erörtert werden, sobald die Ergebnisse für Kadmium mitgeteilt worden sind.

Beim Abschliessen dieses Teils der Untersuchung darf wohl darauf hingewiesen werden, dass der Erfolg der Messungen lediglich von der chemischen Seite der Versuche abhing, nämlich von der Reinheit der benutzten Stoffe, vor allem von der weitgehendsten Sauerstofffreiheit. Die physikalischen Messungen mussten natürlich sorgfältig ausgeführt werden, brachten aber nichts Neues. Aber der Einfluss von wenigen Hundertstel Milligrammen Sauerstoff hätte die Ergebnisse völlig entstellt. Das Auffinden und Verstopfen dieser Fehlerquelle brachten die meiste Arbeit bei dieser Untersuchung und bedingen ihren Wert.

Einfluss der Elektrolytkonzentration.

Die Elektrolytkonzentration, die in den ersten Messungen von Nr. 1—22 zur Anwendung kam, wurde durch Titration mit Ferrocyanlösung bestimmt. Sie war sehr nahe $^1/_{10}$-molar. Eine frische Elektrolytlösung wurde aus chemisch reinem Zinksulfat hergestellt; sie war etwa zehnmal so konzentriert und wurde wie früher luftfrei gemacht. Mit dieser neuen Elektrolytlösung wurden die Messungen der Ketten 1 bis 22 wiederholt, mit dem Ergebnis, dass $\pi = 0{\cdot}03401$ war statt 0·03402, wie früher. Diese Werte sind praktisch identisch; der Schluss, den Richards und Lewis[1]) gezogen haben, dass das Potential dieser Ketten

[1]) Proc. Amer. Acad. **34**, 93 (1898). Diese Zeitschr. **28**, 6 (1899).

von der Elektrolytkonzentration unabhängig ist, wird hierdurch bestätigt. Theoretisch spricht auch alles für diesen Schluss.

Potentiale zwischen Kadmiumamalgamen.

In derselben allgemeinen Weise, wie sie eben beschrieben worden ist, wurden jetzt die Kadmiumamalgame untersucht. Aus der ersten Probe gereinigten, elektrolytisch gewonnenen Kadmiums wurden vier Amalgame bereitet und wie beim Zink in Pipetten gefüllt.

Konzentrationsverhältnisse der Kadmiumamalgame.

Nr. des Amalgams	„Ur“-amalgam	Gewicht des „Ur“-Amalgams	Gewicht des reinen Quecksilbers	Verhältnis der Dichten	Korrektionsfaktor für gelöstes *Cd*	$\log \frac{c_m}{c_n}$
1	Kadmium	4·530 [1]	148·88	—	—	—
2	Nr. 1	24·17	74·08	$\frac{13·372}{13·593}$	1·0007	0·60509
3	Nr. 1	8·949	125·79	$\frac{13·372}{13·534}$	1·0025	1·17359
4	Nr. 3	35·29	94·13	$\frac{13·534}{13·542}$	1·001	1·73812
9	Kadmium	1·361	44·525	—	—	—
5	Nr. 1	12·226	12·762	$\frac{13·371}{13·458}$	1·000	0·30759
6	Nr. 2	12·113	11·599	$\frac{13·503}{13·523}$	1·000	0·89616
7	Nr. 3	15·205	15·246	$\frac{13·534}{13·540}$	1·000	1·47501
8	Nr. 3	20·526	59·818	$\frac{13·534}{13·542}$	1·000	1·76599

Die sehr verdünnten Amalgame 5, 6, 7 und 8 wurden in den Zellen durch Verdünnen mit destilliertem Quecksilber unter Wasserstoff bereitet.

Aus diesen Amalgamen wurden Viererketten aufgebaut und ihre elektromotorischen Kräfte möglichst sorgfältig gemessen.

Das erste Element enthielt die Amalgame 1, 2, 5 und 6. Die Temperatur war 23·03°. Das Potential des 1-Voltelements betrug 0·9926 Volt.

Die Summe von (1—6), (5—2) und (2—6) ist 0·026875; die direkte Messung von (1—6) ergibt 0·02687; ähnliche Kontrollen waren ebenso

[1]) Dieser Wert ist um die kleine Kadmiummenge korrigiert, die während des Amalgamierens vom Ammoniak gelöst wurde. Das Amalgam enthielt 2·9553 % Kadmium.

befriedigend; die Ablesungen am Potentialmessapparate sind also noch zuverlässig.

Potentiale von Kadmiumamalgamen. Erste Versuchsreihe.

Gemessenes Paar	π beobachtet als Bruchteil von X	π korrigiert als Bruchteil von X	π in internationalen Volt	$\log \frac{c_m}{c_n}$	π berechnet für t^0	Differenz π (ber.) — π (beob.)
1—5	0·009505	0·009472	0·009405	0·30759	0·00903	— 0·000375
1—2	0·018428	0·018405	0·01827	0·60509	0·01776	— 0·00051
1—6	0·027098	0·027067	0·02687	0·89616	0·02630	— 0·00057
2—6	0·008690	0·008664	0·00860	0·20107	0·00854	— 0·00006
5—2	0·008052	0·008935	0·00887	0·29750	0·00873	— 0·00014
5—6	0·017615	0·017597	0·01747	0·58857	0·01727	— 0·00020

Das zweite Gefäss enthielt die Amalgame Nr. 2 und 3; ferner Nr. 7 und 8, die in dem Gefäss selbst hergestellt wurden, indem man Nr. 3 bis auf etwa die Hälfte, bzw. ein Viertel seiner ursprünglichen Konzentration verdünnte.

Die Temperatur war 23·03° = 296·11 abs. und das Potential des Helmholtzelements war $X = 0{\cdot}9929$.

Potentiale von Kadmiumamalgamen. Zweite Versuchsreihe.

Gemessenes Paar	π beobachtet als Bruchteil von X	π korrigiert als Bruchteil von X	π in internationalen Volt	$\log \frac{c_m}{c_n}$	π berechnet für t^0	Differenz π (ber.) — π (beob.)
3—8	0·017580	0·017562	0·017437	0·59240	0·017387	— 0·00005
3—7	0·008955	0·008935	0·008873	0·30142	0·008846	— 0·00003
2—3	0·016915	0·016906	0·016785	0·56850	0·016685	— 0·00010
7—8	0·008657	0·008631	0·008570	0·29098	0·008540	— 0·00003

Aus 3—8 und 3—7 berechnet sich das D_π für 7—8 zu — 0·00002, während eine direkte Ablesung den Wert 0·00003 ergab.

So zufriedenstellend die Ergebnisse dieser einen Versuchsreihe auch erscheinen mögen, sie mussten durch Messungen an einer zweiten unabhängigen Reihe geprüft werden. Es wurde deshalb eine frische Probe Kadmium elektrolytisch dargestellt und dies in ein Amalgam Nr. 9 verwandelt, das möglichst genau die gleiche Konzentration wie Nr. 1 haben sollte.

Gewicht des Kadmiums	1·361
Gewicht des Quecksilbers	44·527
Im Ammoniak gelöstes Kadmium	0·0084
Prozentgehalt von *Cd* Nr. 9 berechnet	2·949
Prozentgehalt von *Cd* Nr. 1 berechnet	2·953
Dichte des Amalgams Nr. 9	13·471

Aus Nr. 9 wurden zwei Amalgame bereitet, und zwar wie gewöhnlich in dem Gefäss verdünnt.

Nr. 10.

Gewicht des Amalgams Nr. 9	11·730
Gewicht des Quecksilbers	18·077
	29·807

$$\log \frac{c_9}{c_{10}} = 0·40159.$$

Nr. 11.

Gewicht des Amalgams Nr. 9	11·516
Gewicht des Quecksilbers	64·08
	75·596

$$\log \frac{c_9}{c_{11}} = 0·81242.$$

Potentiale von Kadmiumamalgamen. Dritte Versuchsreihe.

$t = 23·00°$. $X = 0·09928$.

Gemessenes Paar	π beobachtet als Bruchteil von X	π korrigiert als Bruchteil von X	π in internationalen Volt	$\log \frac{c_m}{c_n}$	π berechnet für $t°$	Differenz π (ber.) — π (beob.)
9—10	0·01230	0·012302	0·012215	0·40159	0·011785	— 0·00043
9—11	0·24585	0·024578	0·02440	0·81242	0·023845	— 0·000555
9— 1	0·00002	0·00002	0·00002	0·00088	—	—

Die D_π-Kurve für Kadmiumamalgame kann jetzt entworfen werden, wie es für das Zink schon geschehen ist. Die Ausgangspunkte sind so nahezu identisch, dass eine Interpolation unnötig ist. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Abweichungen bei Kadmiumamalgamketten.

Amalgam Nr.	Gesamtwert der Abszisse $\frac{c_1}{c_n}$	Gesamtwert der Ordinate $D\pi_n + D\pi_m$
1	0·00000	± 0·00000
2	0·60509	— 0·00051
3	1·17359	— 0·00061
4[1]	1·73812	— 0·000675
5	0·30759	— 0·000375
6	0·60509 + 0·29107 = 0·89616	— 0·00057
7	1·17359 + 0·30142 = 1·47501	— 0·00061 — 0·00003 = — 0·00064
8	1·17359 + 0·59240 = 1·76599	— 0·00061 — 0·00005 = — 0·00066
9	— 0·00088	± 0·00000
10	0·40159	— 0·00043
11	0·81242	— 0·000555

Alle diese Punkte liegen auf einer glatten Kurve bis auf Punkt 4. Man wird sich erinnern, dass dieses Amalgam nicht im Gefäss bereitet

[1]) Aus Messungen bei 30·00 und 15·20° (siehe S. 732) interpoliert.

wurde, ebensowenig wie Nr. 1, 2 und 3. Das Ergebnis zeigt deutlich, dass Nr. 4 hinreichend verdünnt war, um den Einfluss der Oxydation erkennen zu lassen, ebenso wie beim Zink. Anderseits hatte bei der Ordinate 3 die Oxydation keinen nennenswerten Fehler verursacht; Punkt 7 und 8, die Punkt 3 zur Grundlage haben, sind daher richtig. Graphisch ist die Kurve in Fig. 8 dargestellt.

Es mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Potentialkurve der Gestalt nach der des Zinks sehr ähnelt, nur dass der Krümmungssinn gerade entgegengesetzt ist. Dies wird später näher erörtert werden.

Ergebnisse mit Kadmiumamalgamen. Als Ordinate sind die Abweichungen vom theoretischen Potential aufgetragen; als Abszissen die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse. Das konzentrierteste Amalgam am Nullpunkt enthielt 2·95 % Kadmium.

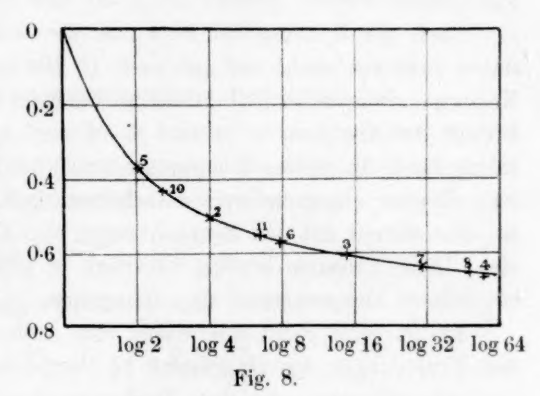


Fig. 8.

Der Temperaturkoeffizient von Amalgamketten.

Vier Paar Kadmiumamalgame wurden sorgfältig bei 30, 15 und 0° untersucht. Der oben beschriebene warme Thermostat hielt die Temperatur bis auf $^1/_{100}$° genau. Das Bad für mittlere Temperatur enthielt eine Kaltwasserschlange, die völlig ausreicht, die Erwärmung durch die Umgebung zu kompensieren; die Einstellung der Temperatur wurde durch eine Glühlampe mit dem gewöhnlichen elektrischen Unterbrecher erreicht. Das Bad für die tiefste Temperatur wurde in einer Zinkwanne hergestellt, die mit Watte umgeben war und in einer Holzkiste sich befand; klares, feingestossenes Eis, das fast ganz mit destilliertem Wasser bedeckt war, hielt die Temperatur auf 0° konstant.

Alle Temperaturen wurden an dem schon beschriebenen Reichsanstaltsthermometer abgelesen; Korrekturen wurden angebracht für den in schmelzendem Eis gefundenen Nullpunkt, für den bekannten Fehler der Skala und für den herausragenden Faden. Der Kette wurde reichlich Zeit gelassen, die Badtemperatur zu erreichen. Die Messungen folgen:

Temperaturkoeffizient von Kadmiumamalgamketten.

Gemessenes Paar		π beobachtet als Bruchteil d. 1-Voltelements bei 30·00°	π in internationalen Volt bei 30·00°	π beobachtet als Bruchteil d. 1-Voltelements bei 15·20°	π in internationalen Volt bei 15·20°	π beobachtet als Bruchteil d. 1-Voltelements bei 0·00°	π in internationalen Volt bei 0·00°
I	2—4	0·034465	0·034204	0·032775	0·032545	0·031050	0·030826
	1—4	0·053291	0·052910	0·050668	0·050332	—	—
	1—3	0·036193	0·035900	0·034393	0·034130	—	—
II	2—4	0·03447	0·034209	—	—	—	—
	1—4	0·053295	0·052914	—	—	—	—
	2—3	0·036189	0·035896	—	—	—	—

Nach der Messung bei 0° wurde die Zelle in den warmen Thermostaten zurückgebracht und gab nach 15 Minuten fast genau die gleichen Messungen wie ursprünglich (siehe Versuchsreihe II). Die Ergebnisse für 0° der Gruppen 1—3 und 1—4 sind in der Tabelle nicht angeführt, da sie bei dieser Temperatur ungewöhnlich tiefe Potentiale gaben, was offenbar einem teilweisen Gefrieren des Amalgams I zuzuschreiben ist; dies stimmt mit den Beobachtungen von Kerp und Böttger[1]) überein. Diese Tatsache hindert natürlich in keiner Weise, dies Amalgam bei höhern Temperaturen zu untersuchen.

Es ist jetzt recht interessant, die Änderungen des Potentials mit den Forderungen der Gasgesetze zu vergleichen, indem man den Temperaturkoeffizienten mit dem Temperaturdruckkoeffizienten eines absoluten Gases über denselben Temperaturbereich vergleicht.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Temperaturkoeffizienten auf die beobachteten Potentiale bei 0° bezogen:

2—4, von 30·00 bis 15·20°.

$$\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta t} = \frac{0{\cdot}001659}{14{\cdot}80 \,.\, 0{\cdot}030826} = 0{\cdot}00364$$

2—4, von 15·20 bis 0·00°.

$$\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta t} = \frac{0{\cdot}001719}{15{\cdot}20 \,.\, 0{\cdot}030826} = 0{\cdot}00367$$

1—4, von 30 bis 15·20°.

$$\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta t} = \frac{0{\cdot}002587 \,.\, 288.20}{14{\cdot}80 \,.\, 273{\cdot}08 \,.\, 0{\cdot}050332} = 0{\cdot}003655$$

1—3, von 30 bis 15·20°.

$$\frac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta t} = \frac{0{\cdot}00177 \,.\, 288{\cdot}20}{14{\cdot}80 \,.\, 273{\cdot}08 \,.\, 0{\cdot}034130} = 0{\cdot}00366$$

Mittelwert 0·00366 +

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 59 (1900).

Die Übereinstimmung ist überraschend gut; innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen ist die Zunahme des Potentials mit der Temperatur identisch mit der Zunahme des Drucks bei einem absoluten Gas. Diese Versuche begünstigen mit Entschiedenheit die Annahme, dass $\frac{d\pi}{dT}$ bei allen Temperaturen konstant ist.

Mangel an Zeit verhinderte eine sorgfältige Untersuchung der Temperaturkoeffizienten von Zinkamalgamketten, doch reichten die Versuche aus, zu zeigen, dass die Übereinstimmung hier kaum minder gut war. Diese Angelegenheit wird bald von einem andern Standpunkt aus beleuchtet werden.

Messung der Verdünnungswärme der Amalgame.

Der nächste wichtige Schritt in diesen experimentellen Untersuchungen bestand darin, die Verdünnungswärme direkt zu bestimmen, um streng nicht nur die Helmholtzsche Gleichung:

$$v\pi F - U = vF\frac{d\pi}{dT},$$

sondern auch die Gleichung von Cady und Lewis:

$$v\pi F - U = vF \ln\frac{v_2}{v_1}$$

anwenden zu können, und so einige Einsicht zu gewinnen in die Ursache der Abweichungen, die an den in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Kurven bemerkt wurden.

Die grosse innere Übereinstimmung und Genauigkeit der vorangehenden elektrischen Messungen machten es sehr wünschenswert, dass die Verdünnungswärme, die hier die Reaktionswärme des untersuchten Systems bedeutet, möglichst genau festgestellt würde. Um zu zeigen, welcher Genauigkeitsgrad erforderlich ist, sei darauf aufmerksam gemacht, dass jedes Hunderttausendstel eines Volts in dem Potential einer Konzentrationskette der Entwicklung von zwei Joule beim Transport von einem Grammatom entspricht. Man betrachte jetzt ein Grammatom Zink, das in 7 kg des Amalgams 3 enthalten ist, beim Verdünnen mit einem gleichen Volumen Quecksilber. Die Wärmekapazität des reagierenden Gemisches wird etwa 2·000 Mayer[1]) betragen; zwei Joule werden also in ihm eine Temperaturänderung von $^1/_{1000}$ ^{0} verursachen. Kann man das Thermometer mit dieser Genauigkeit ablesen, so bleibt die bei der Messung der Potentiale erreichte Genauigkeit erhalten. Für die

[1]) Ein Mayer ist die Wärmekapazität, die durch ein Joule um 1° erhöht wird.

gleiche Verdünnung bei einem g-Atom Kadmium im Kadmiumamalgam Nr. 1 kommt nur eine halb so grosse Wärmekapazität in Frage; hier sind also die Ablesungen des Thermometers doppelt so genau wie die Potentialmessungen. Wird das Amalgam, das man je bei den obigen Reaktionen erhält, mit demselben Volumen Quecksilber verdünnt, so verteilt sich die Reaktionswärme auf die doppelte Wärmekapazität, wie sie oben in Betracht kam. Dementsprechend muss das Thermometer dann mit der doppelten Genauigkeit gegen früher abgelesen werden.

Setzt man diesen Gedankengang fort, so sieht man, dass eine ganz ausserordentliche Verfeinerung der Temperaturmessung nötig wäre, um einen guten Wert der Reaktionswärme verdünnterer Amalgame zu erhalten, bei denen die Wärmekapazität pro g-Molekül Zink ungeheuer gross ist. Wir mussten uns aus Zeitmangel auf konzentrierte Amalgame beschränken. Es ist überaus wahrscheinlich, dass das, was sich für diese Fälle allgemein sagen lässt, auch bei grössern Verdünnungen gelten wird. Die Messung der Verdünnungswärme schliesst beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten in sich. Praktische Rücksichten machen es erwünscht, die bei einem Versuche benutzte Quecksilbermenge auf 5 kg zu beschränken; die kleine Wärmekapazität einer solchen Menge aber und ihre grosse Wärmeleitfähigkeit machen eine ganz ausserordentliche Konstanz der Wärme der Umgebung unerlässlich. Bei der grossen Trägheit des Quecksilbers und seiner geringen Wärmekapazität kann wirksames Rühren allein schon eine deutliche Temperaturerhöhung verursachen; diese muss geschätzt und eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Ferner muss der ganze Vorgang in einer indifferenten Gasatmosphäre ausgeführt werden, um Oxydation und die sie begleitende Wärmeentwicklung zu vermeiden.

Um diesen Erfordernissen zu genügen, wurde eine neue Art von Kalorimeter entworfen. Das Prinzip des geteilten Gefässes wurde durch die Arbeit von Richards und Lamb[1]) angeregt, aber wir glauben, dass einige andere Eigenheiten des Apparats für das Studium kleiner Reaktionswärmen Neuerungen bedeuten.

Fig. 9 zeigt das Kalorimeter. Es war aus dünnen, biegsamen Eisenplatten hergestellt. Eine Scheidewand lief in tiefen Rinnen, während ihr unterer Rand von einer flachen Wanne aus Eisenblech aufgenommen wurde, die an den Kalorimeterboden befestigt war. Befand sich die Wand in dieser Lage, so schnitt ihr oberer Rand mit dem Gefässrand ab. Eine Schmiere aus etwa einem Teil Gummi, fünf

---

[1]) Proc. Amer. Acad. **40**, 657 (1905).

Teilen hartem Paraffin und zehn Teilen weichem Paraffin, auf die Ränder der Scheidewand geschmiert, machten beide Teile des Gefässes quecksilberdicht. War der Ebonitfuss angebracht, so wurde das Gefäss in einen Kupferzylinder gesenkt, wobei ein Luftzwischenraum von etwa 0·7 cm Dicke übrig blieb.

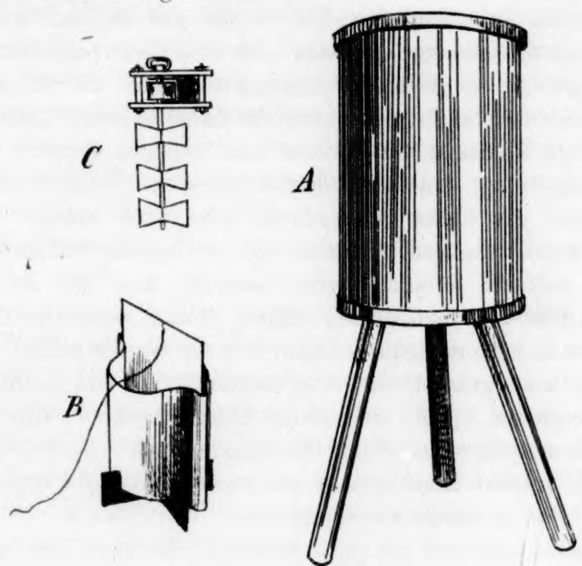


Fig. 9. Kalorimeterteile.

Eine gewogene Menge reinen Quecksilbers wurde dann aus einem Scheidetrichter in die eine Seite des Kalorimeters hineingelassen. Dann wurde ein durch ein Uhrwerk getriebener Rührapparat fest an Messingleisten angeschraubt, die an der innern Wand des Zylinders angelötet waren. Das Rührwerk bestand bloss aus einer Feder, ihrem Unruhedrehstift und einem Zahnradgetriebe, dessen Achsen Schaufeln trugen. Diese letztern tauchten in das Quecksilber ein, aber sie lagen flach an der Scheidewand an und konnten sich bei aufgewundener Feder erst drehen, wenn die Wand herausgezogen wurde.

Der in geeigneter Weise durchlochte Ebonitdeckel des Kupferzylinders wurde dann an Messingleisten angeschraubt, die an die innere Wand des Zylinders, 2 cm unterhalb des Randes, angelötet waren. Die Spalten wurden mit Seidenpapier verstopft. Dann wurde der Zylinder in einen leeren, 80 Liter fassenden Thermostaten gesenkt, und ein Rohr, durch das ein rascher Strom trockner CO_2 geleitet wurde, in das entsprechende Loch des Deckels angebracht. Das Auslassrohr für das Gas befand sich genau in der Mitte des Deckels und enthielt ausser-

dem noch einen Draht, der an der Scheidewand befestigt war; der Draht passierte ein kleines, eingefettetes, mit einem Quetschhahn versehenes Gummirohr, während das Gas durch einen seitlichen Ansatz entwich. Sobald die Luft völlig verdrängt war, liess man eine gewogene Amalgammenge aus einem mit CO_2 gefüllten Scheidetrichter in die leere Hälfte des Kalorimeters laufen. In das gleiche Loch wurde dann ein Beckmannthermometer getaucht und fest derart angeklemmt, dass die Kugel sich in der Mitte des Amalgams befand; alle in das Kalorimeter führenden Rohre wurden gleichfalls festgeschraubt. Dann wurden 100 ccm einer Mischung von hartem und weichem Paraffin (etwa bei 45° schmelzend) auf den Ebonitdeckel gegossen. Nach dem Erhärten desselben war das Gefäss wasserdicht; aber eine weitere Vorsichtsmassregel wurde insofern getroffen, als ein kleiner äusserer Kohlensäuredruck aufrecht erhalten wurde dadurch, dass alle nach aussen führenden Öffnungen verschlossen wurden. Dann wurde der Thermostat bis weit über den obern Rand des Zylinders mit Wasser gefüllt; er wurde durch einen sehr grossen und sehr empfindlichen elektrischen Gasabschneider reguliert. Der elektrische Kontakt befand sich in einer Wasserstoffatmosphäre und folgte Änderungen von $^1/_{1000}$ bis $^2/_{1000}$ eines Grades. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass ein sehr kräftiger Rührer das Bad in steter Bewegung hielt.

Der Thermostat blieb vor jeder Messung eine Nacht lang im Gange; am Morgen zeigte das Beckmannthermometer völlig konstant die Temperatur des Bades draussen. Nun wurde mit Hilfe des oben erwähnten Drahtes die Scheidewand herausgezogen; die Schaufeln des Rührwerks, die jetzt frei wurden, drehten sich etwa 50 mal, bis das Uhrwerk abgelaufen war. Die Temperaturänderung wurde am Beckmannthermometer abgelesen, wobei sorgfältig geklopft wurde, um ein Hängenbleiben des Fadens zu verhüten.

Nur wenn Quecksilber und Amalgam durchaus im thermischen Gleichgewicht sich befinden, stellt die an dem einen, ins Amalgam tauchenden Thermometer abgelesene Anfangstemperatur die mittlere Temperatur des reagierenden Gemisches dar. Diese Bedingung sollte erfüllt sein, wenn ein verhältnismässig kleines Volumen einer so gut Wärme leitenden Substanz, wie es Quecksilber ist, 17 Stunden lang allseits von konstanter Temperatur umgeben ist. Nichtsdestoweniger wurden Kontrollversuche mit reinem Quecksilber angestellt, um die Richtigkeit der Annahme zu prüfen. Eine Abkühlungskorrektion war natürlich nicht nötig, es wurden aber dem Thermometer fünf Minuten bis zum Konstantbleiben gelassen.

Kontrollversuch 1: Temperaturänderung + 0·001°.
Kontrollversuch 2: Temperaturänderung + 0·006°.

Die Schuld an dieser mangelnden Übereinstimmung trug die ungleiche Erhitzung des Kalorimeters durch die Strahlung der zum Erhitzen des Thermostaten dienenden Lampe. Diese strahlende Wärme hielt die eine Hälfte des Quecksilbers auf einer etwas höhern Temperatur, als in einer kalten Nacht die Lampe fast andauernd in Tätigkeit war. Sie wurde daher durch eine elektrische Heizspirale von 30 cm Durchmesser ersetzt; ihre Ebene war horizontal, und das Gefäss F befand sich genau in ihrer Mitte. Ein ungleichmässiges Erhitzen war jetzt unmöglich, und die nachfolgenden Kontrollversuche lehrten, dass die Abänderung ihren Zweck erfüllte.

Kontrollversuch 3: Das Thermometer fiel um 0·001° und stieg auf seinen alten Stand.

Kontrollversuch 4: Das Thermometer stieg um 0·002°.

Das Mittel aus diesen Versuchen zeigt an, dass eine Korrektur von — 0·001° bei jedem Versuche anzubringen sein dürfte. Diese muss man der Arbeit zuschreiben, die der Rührer leistet.

Ein Zinkamalgam (0·9 %ig) wurde jetzt aus reinem Stangenzink und mit Merkuronitrat gereinigtem Quecksilber bereitet. Wie bei der Bestimmung der Verdünnungswärme dieses Amalgams verfahren wurde, ist schon oben beschrieben worden.

Abkühlung beim Verdünnen von Zinkamalgamen.

	Gewicht d. Quecksilbers g	Gewicht d. Amalgams g	Temperaturänderungen
I	2523	2303	— 0·021
II	2303	2303	— 0·0225

Im ersten Fall dürfte der Rührer nach einigen Umdrehungen aufgehört haben zu rühren; im zweiten Falle arbeitete er wirksam. Der mittlere Temperaturfall bei dieser Abkühlung ist 0·022°; um die Rührungswärme korrigiert 0·023°. Die gesamte Energieänderung bei der Verdünnung ist gleich dem Produkt aus Wärmekapazität und Temperaturänderung. Die Wärmekapazität ergibt sich, wie folgt:

		Wärmekapazität in Mayer
2300 g	Quecksilber	317
2300 g	Amalgam	320[1])
130 g	Eisen	60
5 g	Schmiere und Kitt (geschätzt)	16
	Thermometer (geschätzt)	13
	Gesamte Wärmekapazität	720

[1]) Dieser Wert wurde in einer besondern, an anderer Stelle beschriebenen, Versuchsreihe gefunden.

Die Energieänderung betrug also:

$$720 \, . \, (-0{\cdot}023) = -16{\cdot}6 \text{ Joule.}$$

Die 2300 g Amalgam enthielten:

$$\frac{2300 \, . \, 0{\cdot}0091}{65{\cdot}4} \text{ Mole Zink.}$$

Es ist also die gesamte Energieänderung bei dem gleichen Verdünnen für ein g-Atom Zink:

$$-16{\cdot}6 \, . \, \frac{65{\cdot}4}{2300 \, . \, 0{\cdot}0091} = -52 \text{ Joule.}$$

Die weitere Verdünnung eines weniger als 1 % Zink enthaltenden Amalgams verursacht also eine ganz merkbare Abkühlung.

Das Kadmium, aus dem dies für diese Versuche benutzte Amalgam bereitet wurde, war das „reine" des Handels, dessen Reinheit natürlich nicht über jedem Zweifel stand. Es durfte aber für diese Versuche verwandt werden, da die Verdünnung der kleinen, möglicherweise vorhandenen Verunreinigung keine nennenswerte Temperaturänderung verursachen konnte. Selbst ein Gehalt von 2 % Zink hätte höchstens eine Temperaturänderung von 0·001° hervorgerufen.

Beim Verdünnen dieses 3 %igen Kadmiumamalgams in zwei anscheinend völlig einwandfrei verlaufenen Versuchen wurde auch nicht die geringste Temperaturänderung beobachtet beim Wegziehen der Scheidewand. Falls der Rührer so viel Wärme erzeugte, um die Temperatur um 0·001° zu erhöhen, so konnte das Verdünnen des Kadmiumamalgams keine grössere abkühlende Wirkung haben als 0·001°. Es ist also wahrscheinlich, dass die ganze innere Energieänderung beim Verdünnen eines 3 %igen Kadmiumamalgams mit Quecksilber zu vernachlässigen ist, sie beträgt nicht mehr als 1 Joule pro g-Atom; und es ist ferner wahrscheinlich, dass die Verdünnung noch verdünnterer Kadmiumamalgame noch weniger Wärme absorbiert.

Ehe diese Ergebnisse als richtig angenommen wurden, machten wir eine Messung an Quecksilber und jedem der beiden Amalgame nach einer andern Methode. Auf das Uhrwerk wurde verzichtet; ein zweites Thermometer wurde eingeführt, so dass in beiden Flüssigkeiten, die gemischt werden sollten, eins tauchte; ein Handrührer, dessen Stiel in einem langen Glasrohr eingeschlossen war, wurde in das Kalorimeter gesenkt. Sonst blieb alles unverändert. Nachdem das ganze System eine lange Zeit auf konstanter Temperatur geblieben war, wurde die Scheidewand weggezogen und mit der Hand gerührt. Wie sich erwarten liess, war die senkrechte Bewegung eines kleinen Glasringes

weit weniger wirksam als die automatische Rührung von früher; aus der Bewegung des Thermometerfadens liess sich ersehen, dass das Mischen viel langsamer von statten ging, und dass das ungeschickte Rühren von einer reichlichen Wärmeentwicklung begleitet war. Da diese Wirkung sich über die wahre Verdünnungswärme lagerte, waren die Ergebnisse schlecht definiert. Dennoch warf keiner dieser Versuche irgend einen Zweifel auf die nach der ersten Methode gewonnenen Resultate; es bestätigte sich also auch die überaus geringe Wärmetönung beim Verdünnen von Kadmiumamalgamen.

Hier sei noch bemerkt, dass ausser diesen kalorimetrischen Versuchen noch andere ausgeführt wurden, um die Änderung der Wärmekapazität eines metallischen Systems beim Amalgamieren festzustellen[1]. Sowohl von Zink- wie von Kadmiumamalgamen wurde die Wärmekapazität untersucht, und sie ergab sich als ausserordentlich wenig grösser als die mittlere Summe der Wärmekapazitäten des Quecksilbers und je einem der andern Metalle vor dem Mischen. Der Unterschied war so gering, dass man anstandslos annehmen kann, dass die weitere Verdünnung beider Amalgame keine nennenswerte Änderung der Wärmekapazität bedingt. Diese Versuche brauchen daher nicht hier ausführlich beschrieben zu werden; dies soll an anderer Stelle geschehen.

Die Anwendung der Helmholtzschen Formel.

Nach der Formel von Helmholtz[2]):

$$\pi \nu F - U = \nu F T \frac{\Delta \pi}{\Delta T}$$

ist die Summe aus Reaktionswärme und dem Produkt aus absoluter Temperatur in den Temperaturkoeffizienten der Änderung der freien Energie gleich der Änderung der freien Energie.

Bei den Kadmiumketten lässt sich die Formel streng prüfen, da alle Grössen bekannt sind.

Nimmt man z. B. die auf S. 732 angeführte Kombination 2—4 (die etwa den mittlern Temperaturkoeffizienten gibt), so hat man:

$\pi_0 = 0{\cdot}030826$ Volt	$\nu = 2$
$\Delta\pi = 0{\cdot}001719$ Volt	$F = 96580$
$\Delta T = 15{\cdot}20^0$	$U = -0{\cdot}001.$
$T = 273{\cdot}09^0$	

[1]) Richards, Henderson und Forbes, Proc. Am. Acad. **41**, 8 (1905).

[2]) In diesem Fall darf $\Delta\pi$ und ΔT an Stelle der Differentiale gesetzt werden, da die Wärmekapazität sich beim Verdünnen nicht ändert.

Für die linke Seite erhält man also:

$$5{\cdot}95 - 0{\cdot}001 = 5{\cdot}95 \text{ Kilojoule}$$

und für die rechte Seite $\qquad 5{\cdot}95$ Kilojoule

Die Differenz ist also $0{\cdot}00$.

Die Differenz beider Seiten der Gleichung ist also sicher kleiner als die wahrscheinliche Grösse der experimentellen Fehler. Eine bessere Bestätigung dieser Formel ist bisher noch nicht geliefert worden; der Fall ist noch deshalb besonders interessant, weil die Reaktionswärme so überaus klein ist.

Die Versuche mit Zink geben keine derartige Bestätigung der Helmholtzschen Formel, da Mangel an Zeit uns verhinderte, die Temperaturkoeffizienten hinreichend genau festzustellen. Da wir aber wissen, dass die Verdünnungswärme beim Verdoppeln des Volumens eines $0{\cdot}91\,^0/_0$-igen Zinkamalgams $0{\cdot}052$ Kilojoule beträgt (siehe S. 738), so lässt sich mit Hilfe der obigen Formel leicht der Temperaturkoeffizient berechnen. Die entsprechend[1]) umgeformte Gleichung lautet:

$$\frac{\Delta\pi}{\Delta T} = \frac{\pi}{T} + \frac{52}{2\,.\,96580\,.\,T}.$$

Nimmt man Kette 1—7 (S. 715) als der in Frage kommenden Verdünnung entsprechend, so haben wir folgende Werte:

$$\pi = 0{\cdot}00828;\; T = 273{\cdot}09 + 23{\cdot}01 = 296{\cdot}1^0;$$

also: $\dfrac{\pi}{T} = 0{\cdot}00002796$ und: $\dfrac{52}{2\,.\,96580\,.\,T} = 0{\cdot}00000099$.

Folglich: $$\frac{\Delta\pi}{\Delta T} = 0{\cdot}00002892.$$

Hieraus lässt sich leicht berechnen, dass π bei $0^0 = 0{\cdot}00762$ und $\dfrac{\Delta\pi}{\pi_0 \Delta T} = 0{\cdot}00379$ ist.

Es ist nicht ohne Interesse, dass durch teilweise Kompensation entgegengesetzter Wirkungen dieser Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft bis auf etwa $3\,^0/_0$ dem Temperaturkoeffizienten der Druckzunahme eines idealen Gases ($0{\cdot}00366$) sich nähert. Frühere Versuche[2]) waren nicht genau genug, um irgend einen Unterschied zwischen den beiden Werten zu entdecken. Die vorliegenden Versuche sind zuverlässiger, da der zweifelhafteste Wert, der letzt berechnete, oben $\left(\dfrac{52}{2\cdot 96580\,.\,T}\right)$ nicht fehlerhafter sein kann als um einen Betrag, der das Ergebnis um $0{\cdot}3\,^0/_0$ verändern würde.

---

[1]) **Richards** und **Lewis**, Proc. Am. Acad. **34**, 91 (1898). — Diese Zeitschr. **28**, 2 (1899). [2]) **Richards** und **Lewis**, Proc. Am. Acad. **34**, 94 (1898). — Diese Zeitschr. **28**, 8 (1899).

Die Anwendung der Cadyschen Formel.

Während wir allen Grund haben, anzunehmen, dass die Helmholtzsche Formel mit grosser Strenge für die betrachteten Erscheinungen gilt, steht es nicht so mit der Formel von Cady:

$$\nu \pi F = RT \ln \frac{v_2}{v_1} + U \quad \text{oder:} \quad \pi - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{U}{\nu F},$$

die jetzt besprochen werden soll.

Wählt man wieder entsprechende Ketten zum Vergleich, so ergibt sich für die Kadmiumkette aus der Tabelle auf Seite 688:

$$\pi = \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{v_2}{v_1} = +0{\cdot}000375 \text{ Volt}$$

und nach Seite 696:

$$\frac{U}{\nu F} = \frac{1{\cdot}0}{2.96580} = -0{\cdot}000005 \text{ Volt}$$

$$\text{Differenz} = +0{\cdot}000380 \text{ Volt}$$

Die Differenz ist etwa vierzigmal grösser als der wahrscheinliche Fehler der Potentialmessung, und etwa achtzigmal grösser als der wahrscheinliche Fehler beim Schätzen der Verdünnungswärme; ferner sind die beiden Werte tatsächlich von verschiedenem Vorzeichen.

Beim Zink ist die mangelnde Übereinstimmung noch ausgesprochener, wenn auch hier die beiden Seiten der Cadyschen Formel wenigstens gleiche Zeichen haben. Der Wert für das Potential einer Kette aus Amalgam Nr. 3 und einem halb so konzentrierten war um 0·00085 kleiner als der theoretische, aus den Volumen berechnete Wert, und die Verdünnungswärme war für ein ebenso konzentriertes Amalgam — 52 Joule. Man hat also:

$$\pi - \frac{RT}{\nu T} \ln \frac{v_2}{v_1} = -0{\cdot}00085 \text{ Volt}$$

$$\frac{U}{\nu F} = -0{\cdot}00027 \text{ Volt}$$

$$\text{Differenz} = -0{\cdot}00058 \text{ Volt}$$

Dieser Wert ist sogar noch prozentisch genauer als der für Kadmium geschätzte, und man kann unter diesen Umständen nur einen reellen Mangel an Übereinstimmung konstatieren.

Offenbar muss irgend ein anderer Einfluss wirksam sein, da in beiden Fällen die Gleichung von Cady nicht genau stimmt. Es folgt daraus natürlich nicht, dass die durch die Cadysche Formel beschriebenen Einflüsse nicht tatsächlich einen Teil der Einflüsse darstellen, die die elek-

tromotorische Kraft erzeugen; aber es ist klar, dass diese Gleichung weder vollständig, noch genau über alle diese Einflüsse Rechenschaft gibt.

Die wahrscheinliche Ursache der Abweichungen.

Es wird jetzt besonders interessant, über die wahrscheinliche Ursache dieser mangelnden Übereinstimmung nachzudenken; denn eine unerklärte Unregelmässigkeit zeigt immer auf unbekannte, aber vielleicht kennenswerte Abhängigkeiten hin.

Eine ganze Reihe möglicherweise darüber gelagerter Einflüsse sind genannt worden als solche, die die erhaltenen Resultate modifizieren könnten. Ehe wir auf Einzelheiten eingehen, mögen die wichtigsten allgemein besprochen werden.

Zunächst hat man daran gedacht, dass der von dem gelösten Stoff eingenommene Raum zu berücksichtigen ist. Dies ist wohl zuerst von A. A. Noyes[1]) vorgeschlagen worden, als er bei Ostwald arbeitete, und die neuern schon erwähnten osmotischen Untersuchungen von H. N. Morse brachten eine schlagende Bestätigung dieser Anschauung. Der weitere Vorschlag von Noyes, auch das Volumen der Moleküle des Lösungsmittels abzuziehen, ist hypothetischer und dürfte durch die Tatsachen weniger gestützt werden.

Man hat zweitens Verbindungen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff angenommen (Hydrate in wässerigen, Hydrargyrate in Quecksilberlösungen), um sich Erscheinungen dieser beiden Klassen von Lösungen zu erklären. Schon vor langer Zeit erörterten Marignac, de Coppet und Rüdorff diese Möglichkeit und neigten ihr zu. Neuerdings hat H. C. Jones diese Theorie neu belebt; Habers jüngster Versuch, sie auf Quecksilberlösungen auszudehnen, ist schon besprochen worden.

Drittens ist noch denkbar, dass das Amalgam zwar den grössten Teil des gelösten Stoffes in einatomiger Form erhält, dass aber ein Teil polymerisiert bleibt oder in Hydrargyrate übergeht, die zwei oder mehr Atome des gelösten Stoffes auf das Molekül enthalten. Diese ebenso einleuchtende Möglichkeit fordert einfach, dass eine umkehrbare Reaktion, etwa:

$$2\,Zn \rightleftarrows Zn_2 \quad \text{oder:} \quad 2\,ZnHg_n \rightleftarrows Zn_2Hg_{n-m} + Hg_m$$

in der Lösung existiert. Eine solche Reaktion würde natürlich durch das Verdünnen des Amalgams von rechts nach links verschoben werden.

Man hat auch darauf hingewiesen, dass bei einer strengen Prüfung der Cadyschen Formel die Änderung der Wärmekapazität zu berücksich-

[1]) Diese Zeitschr. 5, 53 (1890).

tigen sei. Im vorliegenden Fall hebt sich aber dieser störende Einfluss heraus; denn wir haben gezeigt, dass die Änderung der Wärmekapazität beim Verdünnen von Zink- oder Kadmiumamalgamen so klein ist, dass nicht angenommen werden darf, dass diese Erscheinung irgend etwas mit den beobachteten Unregelmässigkeiten zu tun hat.

Nachdem die wahrscheinlichen störenden Einflüsse allgemein erörtert worden sind, mögen die vorliegenden Fälle einzeln betrachtet werden. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass die Abweichungen von der Theorie bei den beiden Amalgamen in entgegengesetzter Richtung liegen, indem die Zinkamalgamketten zu niedrige, die Kadmiumamalgamketten zu hohe Werte geben. Sie bedürfen also gesonderter Betrachtung, und zwar mag das Kadmium zuerst erörtert werden, da es die geringste Unregelmässigkeit zeigt.

Mit die auffallendste Eigentümlichkeit des Kadmiumamalgams ist die, dass die Verdünnungswärme so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann. Die Helmholtzsche Gleichung schränkt sich praktisch auf die einfache Form:

$$\pi v F = v F T \frac{d\pi}{dT}$$

ein, und die thermodynamische Behandlung der Frage wird die denkbar einfachste.

Die einzige Unregelmässigkeit, die diese Kadmiumamalgamketten zeigen, besteht darin, dass — ausgenommen die allerverdünntesten Amalgame —:

$$\pi v F > RT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ ist.}$$

Vom Standpunkt der Volumenergie aus verhält sich das Kadmium wie Wasserstoff — wie ein Gas „plus que parfait“.

Nun ist in dieser Gleichung das Glied links nur eine Feststellung von beobachteten Tatsachen, ferner sind *R* und *T* definierte Grössen, deren Produkt nur sehr wenig unsicher ist. Es wird also wahrscheinlich, dass der allein übrig bleibende Ausdruck, das Verhältnis von v_2 zu v_1, falsch gewählt ist.

Man wird sich erinnern, dass dieser Ausdruck ausgewertet wurde auf Grund folgender Annahmen: 1) das in Quecksilber gelöste Metall ist streng einatomig; 2) es verbindet sich nicht mit dem Lösungsmittel; 3) es gehorcht streng den Gasgesetzen. Bleibt die erste Bedingung unerfüllt, so sinkt das Potential; wird die zweite und dritte nicht ein gehalten, so überwiegt möglicherweise der entgegengesetzte Einfluss

Beim Kadmium ist das beobachtete Potential grösser als das berechnete; es müssen also entweder der zweite oder der dritte störende Einfluss (oder beide) den ersten überwiegen. Diese ungewöhnlich grossen Potentiale bei grossen Konzentrationen entsprechen nun durchaus den ungewöhnlich grossen Werten des osmotischen Druckes in konzentrierten wässerigen Lösungen, wie sie vor allem H. N. Morse und seine Mitarbeiter in ihren wichtigen Untersuchungen über diesen Gegenstand beobachtet haben. Hier wie dort ist die einfachste Erklärung die, dass ein Teil des Gesamtvolumens sich wie nicht aufnahmefähig für gelöstes Kadmium verhält; und es erhebt sich die interessante Frage, wie gross ist dieser „nutzlose Raum".

Jede Überlegung dieser Art muss von irgend welchen Annahmen ausgehen, und es kommt darauf an, dass diese Annahmen möglichst einleuchtend sind. Man wird bei einem vorläufigen Versuch diesen nutzlosen Raum als unabhängig vom Volumen betrachten dürfen und wird von einer Polymerisation völlig absehen.

Das Verhältnis der Werte des nutzbaren Raumes in den beiden Amalgamen lässt sich sofort aus der folgenden Gleichung:

$$\ln \frac{v_4}{v_3} = \frac{v\pi F}{RT} = W \tag{1}$$

bestimmen, wo v_4 und v_3 die idealen oder hypothetischen Volumina des nutzbaren Raumes sind.

Nun ist aber das wahre Verhältnis der Volumina:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{W_2 D_1}{W_1 D_2}, \tag{2}$$

wie es sich unmittelbar aus den Gewichten W_1 und W_2 und den Dichten D_1 und D_2 der beiden Amalgammengen ergibt, die dasselbe Gewicht Kadmium enthalten.

Nennt man jetzt den nutzlosen Raum b, und nimmt an, dass sein Wert konstant ist (d. h. dass $v_2 = v_4 + b$ und $v_1 = v_3 + b$) so ergibt sich aus (1):

$$\ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} = \frac{v\pi F}{RT} \tag{3}$$

oder aus (2) und (3):

$$ln \left(\frac{\frac{W_2 D_1}{W_1 D_2} v_1 - b}{v_1 - b} \right) = \frac{v\pi F}{RT} \tag{4}$$

oder:

$$b \left(1 - \text{anti} \ln \frac{v\pi F}{RT}\right) = v_1 \left(\frac{W_2 D_1}{W_1 D_2} - \text{anti} \ln \frac{v\pi F}{RT}\right).$$

Daher:

$$b = v_1 \frac{\left(\frac{W_2 D_1}{W_1 D_2} - \text{anti ln} \frac{v\pi F}{RT}\right)}{\left(1 - \text{anti ln} \frac{v\pi F}{RT}\right)}. \tag{5}$$

So berechnet, ergibt sich b für die Kette 1—5 zu 15·8 Millilitern, in der Kette 1—2 zu 14·4 Millilitern, in der Kette 2—5 zu 12·7 Millilitern rund in der Kette 3—8 zu 21 Millilitern für eine Amalgammenge, die ein g-Atom Kadmium enthält. Der Wert für die Kette 3—8 hat wegen der sehr grossen Verdünnung einen beträchtlichen wahrscheinlichen Fehler und darf deshalb verworfen werden. Das Mittel aus dem übrigen ist 14·3 Milliliter, ein Wert, der dem Volumen eines g-Atoms Kadmium 13·0 sehr nahe steht. Zieht man also von dem wahren Volumen des Amalgams den Raum ab, der ursprünglich vom Kadmium eingenommen wurde, so erfüllen die so erhaltenen Volumina v_5 und v_6 ziemlich weitgehend die Gleichung:

$$RT \ln \frac{v_6}{v_5} = v\pi F.$$

Die nachfolgende Tabelle gibt die Beziehung zu erkennen und ist ohne weiteres Beiwort verständlich.

Bezeichnung der Kette	Potential der Ketten aus dem tatsächlichen Volumen berechnet	Potential aus dem Volumen nach Abzug des *Cd*-Volumens berechnet	Beobachtetes Potential
1—5	0·00903	0·00933	0·00940
1—2	0·01776	0·01821	0·01827
2—5	0·00873	0·00888	0·00887

Es ist klar, dass diese Korrektur weitgehend die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und beobachteten Werten erhöht; sie ist so aber doch noch nicht vollständig, vor allem nicht bei den konzentrierten Amalgamen. Der „nutzlose Raum“ ist meist etwas grösser als das Kadmiumvolumen. Heisst dies, dass das Kadmium sich beim Amalgamieren ausdehnt, während es das umgebende Quecksilber zwingt, sich etwas stärker zusammenzuziehen, wie es sich selber ausdehnt? Dies wäre denkbar, obwohl die Gesamtwirkung beim Amalgamieren eines g-Atoms Kadmium eine Kontraktion von etwa 1·3 Millilitern ist, wie sich aus den Dichten berechnen lässt.

Oder verbindet sich ein Teil des Quecksilbers mit dem Kadmium, verliert es so die Fähigkeit, als Lösungsmittel zu wirken, und erhöht es so den nutzlosen Raum? Es liegt aber noch eine andere Möglich-

keit vor. Wie schon gesagt wurde, könnte der Wert des nutzlosen Volumens tatsächlich nur ein zufälliger Überschuss sein, der aus zwei einander entgegenwirkenden Tendenzen resultiert — es kann der wahre Wert des nutzlosen Volumens in Wirklichkeit weit grösser sein, indem es ausser einem g-Atom Kadmium noch mindestens ein g-Atom Quecksilber umfasst: dieser wahre Wert tritt aber nicht zutage, weil die Polymerisation in entgegengesetztem Sinne wirksam ist. Man wird später sehen, dass im Fall des Zinks dieser letzte Einfluss vorzuherrschen scheint.

Weitere Aufklärung wäre zu erhalten, wenn man den osmotischen Druck des gelösten Kadmiums bestimmte; denn dieser würde von der Summe der verschiedenen Molekülarten abhängen, und es träte kein gegenseitiges Aufheben der Wirkungen ein. Falls die Abweichung im Werte dieses osmotischen Druckes vom theoretischen Wert im gleichen Sinne mit der Abweichung der elektromotorischen Kraft läge, so dürfte man annehmen, dass der letzte Grund für beide Abweichungen der gleiche ist, und dass dieser Grund auch der einzige ist.

Es scheinen nun in dieser Richtung bloss die Ergebnisse von Ramsay vorzuliegen über die Erniedrigung des Dampfdruckes des Quecksilbers bei 260° durch Auflösen von Metall. Der genannte Forscher fand das Atomgewicht des Kadmiums in drei Lösungen, die 0·04, 1·08 und 1·92 prozentig waren, je zu 100·2, 99·7 und 103·8. Sieht man von dem ersten Versuch ab, da hier das Amalgam für eine genügende prozentige Genauigkeit allzu verdünnt war, so ergeben die andern ein mittleres Atomgewicht von 101·8 (statt des richtigen Wertes von 112·5) für Kadmium, das in einem 1·5 %igen Amalgam gelöst ist. Der osmotische Druck wäre also in dieser 1·8 atomaren Lösung um etwa 10 % zu gross. Dieser Überbetrag ist viermal grösser als der sein würde, den ein „nutzloser Raum“ gleich dem Volumen des gelösten Kadmiums hervorrufen würde; denn dies Amalgam würde wesentlich dem Amalgam 5 dieser Untersuchung entsprechen, das, wie eben berechnet, einen nutzlosen Raum von nur etwa 2·5 % des Gesamtvolumens zeigen würde.

Kurz gesagt, Ramsays Ergebnisse und die unserigen weichen von der einfachsten Theorie im gleichen Sinne ab, die Grösse dieser Abweichung ist aber sehr verschieden; sind sie beide gleich glaubwürdig, so muss man aus beiden nicht bloss auf Bildung von Hydrargyraten, sondern auch auf Polymerisierung schliessen. Ramsays Versuche bedürfen aber, ehe sie anstandslos angenommen werden, der Bestätigung; denn sie sind nicht sehr zahlreich und stimmen untereinander nicht

gut überein. Eine weitere Erörterung dieser Angelegenheit muss also verschoben werden, bis unsere Kentnisse über diese osmotischen Drucke erweitert worden sind. Die Untersuchung dieser Fragen wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Der Fall des Zinks kann kürzer abgehandelt werden, obwohl auch hier interessante Einzelheiten vorliegen. Statt der zu hohen elektromotorischen Kraft geben Zinkamalgame solche, die kleiner sind, als theoretisch zu erwarten ist. Ein Teil dieser Abweichung kann der thermischen Wirkung zugeschrieben werden, die von der Formel von Cady beschrieben wird; aber die Formel erklärt nur ein Drittel der gesamten Abweichung, wie auf S. 741 gezeigt wird. Nach dem Ergebnis der vorangehenden Erörterung wird man die noch unerklärt bleibende Abweichung auf die Polymerisation eines Teiles des Zinks schieben müssen.

Alle andern mit dieser Angelegenheit zusammenhängenden Tatsachen unterstützen diese Annahme einer Polymerisation. Zunächst fanden wir, dass bei der Verdünnung eines 1%igen Amalgams eine beträchtliche Wärmemenge absorbiert wird, ein Zeichen, dass die Reaktion, die beim Amalgamieren auftritt, auch jetzt noch weiter geht, — und der Wärme verbrauchende Teil dieser Reaktion muss als eine Aufteilung des Zinks angesehen werden. Man darf aber nicht allzuschnell bei der Hand sein, diese Wärmetönung mit dem Aufspalten einer chemischen Verbindung unter Atomen zu verknüpfen; man könnte sie auch auf eine weniger ausgeprägte Anziehung schieben, ähnlich der, die den Joule-Thomson-Effekt in Gasen verursacht. In Quecksilberlösungen würde sich diese Anziehung als Unterschied zweier Affinitäten ergeben, aber für unsern Zweck kann sie als eine Grösse betrachtet werden. Nun tritt bei der freien Druckentlastung der Kohlensäure von zehn auf eine Atmosphäre eine Abkühlung von 1·4° auf; nimmt man die molekularen Wärme gleich 40 Mayer, so absorbiert jedes g-Molekül 56 Joule. Entspannt sich im Kalorimeter ein g-Atom Zink von 44 auf 20 Atmosphären osmotischen Druck ohne äussere Arbeitsleistung, so werden 52 Joule absorbiert. Man könnte also offenbar diese Abkühlung ohne die Annahme einer chemischen Dissociation erklären.

Ferner fand Tammann[1]), dass Zink in Amalgamen bis zu Verdünnungen von 0·2% herab den Gefrierpunkt des Quecksilbers um einen zu kleinen Betrag erniedrigt, der keine neun Zehntel des theoretischen Werts überschritt — dies deutet darauf hin, dass der normale Zustand völliger Dissociation nicht erreicht worden war.

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 441 (1889).

Dann erhielt Ramsay selbst bei 260° ein Atomgewicht des gelösten Zinks, das sicher nicht kleiner war als der theoretische Wert (das Mittel aus drei Bestimmungen betrug 65·9°).

Schliesslich lässt sich noch ein sicherer Beweis dafür, dass Zink in Quecksilberlösung geneigter ist als Kadmium, Doppelatome zu bilden, dadurch erhalten, dass man die Volumenänderungen vergleicht, die beim Auflösen eines g-Atoms Zinks oder Kadmiums in verschiedenen Quecksilbermengen auftreten. Diese Änderungen lassen sich leicht aus den auf S. 694 und 695 gegebenen Zahlen, wie folgt, berechnen:

1. Zinkamalgam.

Amalgam	% gelösten Metalls	Beobachtete Dichte	Volumen der Ausgangsprodukte in einem Element, berech.	Volumen der Endprodukte in einem Element, berech.	Kontraktion im Element, berechnet
1	0·821	13·472	593·2	591·9	1·3
2	0·733	13·482	663·2	661·8	1·4
3	0·644	13·493	754·2	752·7	1·5
4	0·180	13·530	2686·9	2685·3	1·6

2. Kadmiumamalgam.

5	2·97	13·370	284·2	283·0	1·2
4	2·30	13·405	352·0	350·6	1·4
2	0·74	13·503	1126·2	1124·8	1·4
3	0·37	13·527	2247·6	2246·2	1·4

Bei diesen Berechnungen wurden die Atomvolumina von Zink und Kadmium je zu 9·5 und 13·0 angenommen.

In beiden Fällen erleidet das System beim Amalgamieren eine Kontraktion. Die Zinkamalgame zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich beim weitern Verdünnen auch immer mehr kontrahieren, was darauf hindeutet, dass die molekulare Anordnung noch im Gange ist. Beim Kadmium dagegen nimmt die Kontraktion nicht so stark zu, ein Zeichen, dass der einatomige Zustand viel weitgehender schon in konzentrierten Amalgamen vorherrscht.

Keines dieser Ergebnisse ist genau genug, um die Grundlage für eine genaue Berechnung abzugeben, aber sie deuten alle in die gleiche Richtung. Sobald genauere Messungen des osmotischen Druckes ausgeführt worden sind, werden sich sicher fruchtbringende Überlegungen darüber anstellen lassen, welchen Umfang diese entschieden angedeutete teilweise Association des Zinkes in konzentrierten Amalgamen erreicht.

Die Anwendung der Gasgesetze bei unendlicher Verdünnung.

Es ist interessant zu sehen, dass, welcher Art auch die Ursachen der übergelagerten Einflüsse sind, die Gesamtsumme der Abweichungen sowohl beim Zink wie beim Kadmium mit zunehmender Verdünnung in etwa gleichem Masse abnimmt. Die nachfolgende Tabelle gibt die Unterschiede der beobachteten Potentiale und der von den Gasgesetzen geforderten, wenn verschiedene Zink- und Kadmiumamalgame mit den für unendliche Verdünnung extrapolierten Werten verglichen werden. Die Werte sind den auf S. 726 u. 731 gezeichneten Kurven entnommen.

Konzentration in g-Atome pro Liter	Differenz zwischen dem beobachteten Potential der Ketten und dem nach den Gasgesetzen berechneten	
	Zink	Kadmium
	Volt	Volt
[0·00]	— [0·00000]	+ [0·00000]
0·03	— 0·00002	+ 0·00001
0·06	— 0·00004	+ 0·00002
0·12	— 0·00009	+ 0·00004
0·23	— 0·00019	+ 0·00007
0·47	— 0·00041	+ 0·00011
0·93	— 0·00084	+ 0·00018
1·87	— 0·00168	+ 0·00033

Offenbar erzeugt das Verdoppeln der Konzentration in beiden Fällen ungefähr eine Verdoppelung der Abweichung; deshalb sind die Kurven von sehr ähnlicher Gestalt. Fig. 10 gibt diese Ergebnisse auf einmal in sehr anschaulicher Weise wieder.

Dies Diagramm illustriert sehr schlagend das endgültigste und wohl auch wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung, die Tatsache nämlich, dass beide Amalgame sich dem von den Gasgesetzen geforderten theoretischen Werte um so mehr nähern, je weiter die Verdünnung fortschreitet. Die weitere Tatsache, dass die eine Reihe von Ergebnissen dem Grenzwerte von unten, die andere ihm von oben sich nähert, vermehrt noch die Wahrscheinlichkeit, dass bei unendlicher Verdünnung die Gasgesetze streng gültig sind. Von der untern Seite haben wir uns dem idealen Wert bis auf 0·3 %, von der obern bis auf 0·2 % genähert und haben gesehen, dass weitere Verdünnung fraglos eine noch grössere Annäherung bringen würde. In den verdünntesten Amalgamen, die wir untersuchten, betrug der osmotische Druck des Zinks oder Kadmiums etwa eine Atmosphäre; es ist bemerkenswert, dass die Unregelmässigkeiten in den $p\ v$, wie sie hier vorhanden sind, kaum grösser sind, als die beim Sauerstoff oder Wasserstoff unter

normalen Bedingungen gefundenen, deren molare Volumina je 22·39 und 22·44 Liter betragen. Dies Ergebnis scheint sich nicht mit der Anschauung zu vertragen, dass die hypothetische Masse der Moleküle des Lösungsmittels den osmotischen Druck beeinflusst.

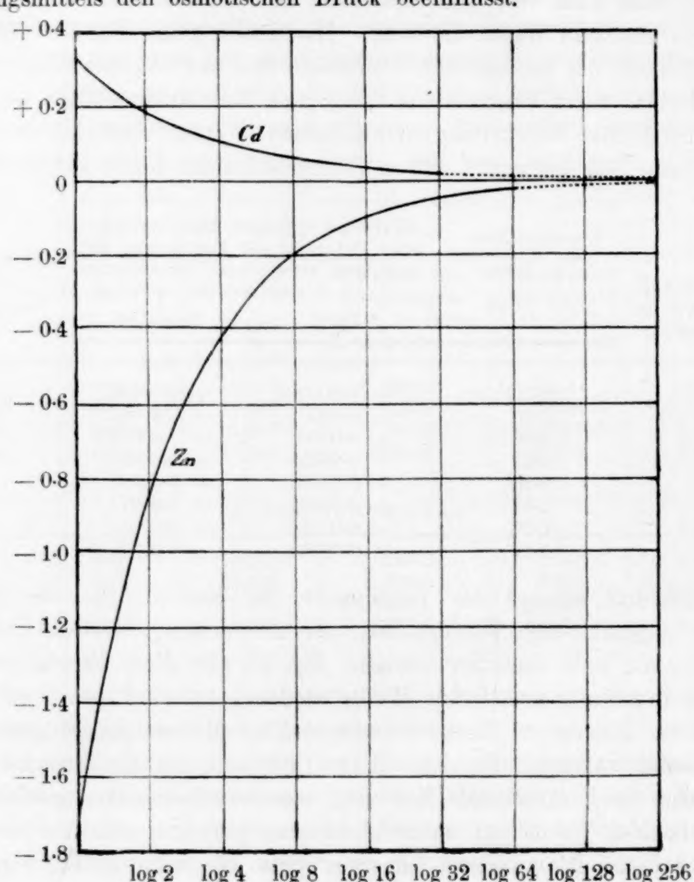


Fig. 10.

Abweichungen der Potentiale von Amalgamketten von den auf Grund der Gasgesetze geforderten Werten.

Die Abweichungen sind in Millivolt als Ordinaten, die Logarithmen der Konzentrationsverhältnisse als Abszissen aufgetragen. Die konzentriertesten Amalgame enthalten je 1·87 g-Atome im Liter. Die punktierten Linien sind extrapoliert.

Zweifellos bringt die vorliegende Untersuchung den strengsten experimentellen Beweis für die Gültigkeit der Gasgesetze in verdünnten Quecksilberlösungen, der bisher überhaupt geführt worden ist. Ob eine

so grosse Annäherung je bei einem andern Lösungsmittel erreicht worden ist, erscheint fraglich.

Am Schlusse dieser etwas langen und mühsamen Untersuchung freuen wir uns, für die wertvolle Unterstützung mit Geldmitteln danken zu können, die uns in freigebigem Masse von der Carnegie Institution of Washington gewährt wurde; unsere Arbeit wurde dadurch sehr wesentlich erleichtert.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Potentiale zwischen verschiedenen Amalgamen wurden bei 23° untersucht. Es wurde mit besonderer Sorgfalt auf experimentelle Fehlerquellen wie auf eine missbräuchliche Benutzung der absoluten Einheiten geachtet. Die Ergebnisse sind bis auf 0·00001 Volt genau.

2. Zinkamalgame gaben Potentiale, die kleiner waren als die nach den Gasgesetzen berechneten, Kadmium solche, die grösser waren als die nach den Gasgesetzen berechneten. Die regelmässigen und symmetrischen Kurven, die man so erhielt, zeigten, dass diese Abweichungen sich mit zunehmender Verdünnung sehr weitgehend der Null näherten.

3. Bei den verdünntesten, von uns untersuchten Amalgamen fand sich der engste Anschluss an die Gasgesetze, der bisher je beobachtet worden ist.

4. Der Temperaturkoeffizient des Potentials der Kadmiumamalgamketten ergab sich als nahezu identisch mit dem Druck-Temperaturkoeffizienten eines idealen Gases, der der Zinkamalgamketten war etwa um 3% grösser.

5. Die Verdünnungswärmen der Amalgame wurde unmittelbar nach einer neuen und zuverlässigen kalorimetrischen Methode bestimmt, und die Messungen ergaben im Verein mit den Potential-Temperaturkoeffizienten eine überraschend gute Bestätigung der Helmholtzschen Formel.

6. Dagegen reichte die Formel von Cady nicht aus, die Abweichungen von den Gasgesetzen genau zu erklären. Die durch diese Formel bedingte Korrektur erklärt nie mehr als einen kleinen Teil der Abweichungen des Potentials. Die Cadysche Formel ist also unvollständig. Ihr Mangel besteht wahrscheinlich in der Art und Weise, wie die Volumina ausgewertet werden, die zur Berechnung dienen.

7. Die Dichten der flüssigen Zink- und Kadmiumamalgame wurden genau bestimmt, und für jeden Fall wurde die Grösse der Kontraktion, die beim Mischen statt hat, berechnet.

8. Der Zustand der Zink- und Kadmiumamalgame wurde vom chemischen wie vom kinetischen Standpunkt aus erörtert. Die Abweichungen bei den Zinkketten wurden auf teilweise Polymerisation, die der Kadmiumketten vor allem auf abnorme osmotische Drucke zurückgeführt. Es zeigte sich, dass die Sachlage zu verwickelt ist, um diese verschiedenen Einflüsse vollständig und quantitativ zu behandeln, ehe unsere Kenntnisse über den osmotischen Druck erweitert sind.

The Chemical Laboratory of Harvard-College.
Oktober 1903 bis Juni 1906.

Studie zur Verdampfung.

Von

Rud. Tandler.

In einer vorangehenden Arbeit[1]) habe ich über die Anwendung einer aus der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung abgeleiteten Formel berichtet und dieselbe mit einer Reihe anderer Gesetzmässigkeiten verglichen; besonders die Troutonsche Regel, die Dühringsche, Youngsche und andere empirische Beziehungen finden hier eine Grundform, aus welcher sie sämtlich durch einfache, bloss rechnerische Umformungen darstellbar sind.

Die Formel, welche die Beziehung zwischen dem Druck und der zugehörigen Siedetemperatur eines verdampfenden Körpers angibt — sowohl für p als für T explicit — lautet:

$$l\frac{p}{p_0} = Cl\frac{T}{T_0}, \qquad C = \frac{\lambda_0}{RT_0}. \tag{1}$$

p und T bedeuten die zusammengehörigen Druck-Temperaturwerte, λ die zugehörige Verdampfungswärme, und der Index $_0$ gibt einen Nullzustand an. Wählen wir als solchen den Zustand 760 mm, normale Siedetemperatur und Verdampfungswärme und drücken alle Grössen in Multipla dieser Werte aus, so wird:

$$\frac{p}{p_0} = \pi, \qquad \frac{T}{T_0} = \tau, \qquad \pi = \tau^C. \tag{1a}$$

Die Formel erhält ihre Bedeutung dadurch, dass ihre Konstante nicht nur eine Substanzkonstante, sondern eine für den Vorgang charakteristische, universelle Konstante des Siedeprozesses ist. Ihr Wert beträgt etwa 10·6.

Nachfolgend eine grössere Übersicht nach Werten aus Landolt-Börnsteins Tabellen berechnet:

---

[1]) Festschrift f. Adolf Lieben, Wien 1906.

Name der Substanz	$C = \frac{\lambda_0}{RT_0}$	$C = \frac{lp - lp_0}{lT - lT_0}$	Name der Substanz	$C = \frac{\lambda_0}{RT_0}$	$C = \frac{lp - lp_0}{lT - lT_0}$
C_6H_6	10·4	10·8	$J(J_2)$	3·34 (6·7)	11·6
C_7H_8	10·3		S kleiner als	8·01	12·1
CS_2	10·7	10·8	H_2O	12·9	14·6
Hg 1-atomig	10·3	11·08	CH_3OH	12·7	13·0
PCl_3	10·2		C_2H_5OH	13·96	15·6
SO_2	10·9		C_3H_7OH	—	14·3
S-Chlorür	10·7	10·6	C_4H_9OH	—	15·4
$HCOOCH_3$	10·7	—	$C_5H_{11}OH$	12·0	14·1
$HCOOC_2H_5$	10·6	—	Iso-$C_5H_{11}OH$	—	18·0
CH_3COOCH_3	10·8	—	$HCOOH$	6·43	11·5
$CH_3COOC_2H_5$	10·96	—	CH_3COOH	6·52	12·6
$C_2H_5OC_2H_5$	10·9	11·6	CH_3CH_2COOH	—	14·9
CH_3COCH_3	11·0	10·8	$(CH_3)_2CHCOOH$	11·8	14·5
C_2H_5Br	10·8	11·2	CH_3CHO	12·0	—
C_2H_5J	10·8	11·2	SO_2	20·2	—
$C_2H_4Br_2$	10·2	11·5	CO_2Cl_2	14·5	—
$CHCl_3$	—	11·3	C_5H_{10}	11·6	—
$Br(Br_2)$	5·47 (10·9)	11·3	Kampfer	—	12·3

Das hier sich ergebende Bild spricht allerdings nur für eine angenäherte Richtigkeit der aufgestellten Behauptung, doch eine genauere Prüfung der Zahlen gibt den Schlüssel zur einen Erklärung:

Die Tabelle enthält einmal die aus Verdampfungswärme und Siedetemperatur berechneten Werte, das andere Mal die aus Temperatur- und Druckmessung sich ergebenden. Erstere zeigen eine Konstanz, die übrigens schon in der Troutonschen Regel ihren Ausdruck gefunden hat; doch scheint diese schwer erklärlich und gestattet auch nicht einen tiefern Einblick in die Verhältnisse der Verdampfung, der sich, wie mir scheint, aus der andern Form $\left(C = \frac{lp - lp_0}{lT - lT_0}\right)$ ergibt. Die universelle Konstanz des Drucktemperaturverhältnisses stigmatisiert dann die Verdampfung als kolligativen Prozess, die Verdampfung ist ein Vorgang, der sich zwischen den Molekülen als solchen abspielt und von der speziellen Beschaffenheit der Körper unabhängig ist. Aus dieser Tatsache gemeinsam mit 1) folgt dann die universelle Konstanz von $\frac{\lambda_0}{RT_0}$ und hiermit erst die Troutonsche Regel.

Die immerhin bestehenden Abweichungen zeigen sich in zweifacher Weise; es weicht der Wert der Konstanten $C = \frac{\lambda_0}{RT^0}$ vom normalen ab, zugleich und nur in diesen Fällen, stimmen die beiden C-Werte nicht miteinander überein. Die Körper, welche diese Abweichungen zeigen, sind im Gegensatze zu denen mit konstantem C leicht erkennbar als solche, bei welchen Associations- und Dissociations

erscheinungen auftreten: Jod, Schwefel, Alkohole, Säuren. Es ist klar, dass alle physikalischen und chemischen Änderungen die Konstante beeinflussen müssen, die Reaktionskurve des betreffenden Vorganges superponiert sich der einfachen Verdampfungskurve und trübt so die klare einfache Form des Exponentialgesetzes (1). Die Abnormitäten können sowohl in Vorgängen in der flüssigen als in solchen der gasförmigen Phase ihre Ursache haben.

Was zuerst die Form $C = \frac{\lambda_0}{R T_0}$ betrifft, so benutzt sie Messungen von λ_0 und T_0. Besonders erstere Grösse enthält neben der Wärmetönung des Verdampfungsvorganges noch eine Anzahl möglicher Reaktionswärmen; so mag zugleich eine isomere Verwandlung, Anhydridbildung, Dissociation oder ein Zerfall irgendwelcher Art stattfinden. Seien die den rasch Verwandlungen unterworfenen Anteile $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$, die bezüglichen Wärmetönungen $q_1, q_2 \ldots$, so ergibt die Messung statt λ_0

$$\lambda = \lambda_0 + \sum_1^n \alpha_i q_i, \tag{2}$$

wobei noch bei Veränderungen der Molekülzahl eine der zu leistenden äussern Arbeit äquivalente positive oder negative Wärme auftritt.

Auch eine fehlerhafte Messung von T_0 konnte eine Rolle spielen, und es wäre sehr interessant zu untersuchen, ob und welche Veränderungen der Siedepunkt einer Substanz durch die eigenen Associations- und Dissociationsprodukte erleidet.

Ein Nachweis, resp. ein quantitativer experimenteller Beweis für (2) würde wohl auf zur Zeit unbehebbare Schwierigkeiten stossen, da es sich um meist noch nicht voraussehbare Reaktionen handeln mag, die überdies in kleinen und kleinsten Mengen stattfinden; wenn nun auch solche sich dem analytischen Nachweise entziehen könnten, wäre es doch leicht möglich, dass ihre Wärmetönungen sich bemerkbar machten. Da Reaktionen, die bei hohen und sehr hohen Temperaturen eintreten, bei niedrigern wohl sehr weit zurückgedrängt sein können, aber nicht absolut ausbleiben, scheint die obige Annahme wohl sehr plausibel. Experimentelle Untersuchungen nach physikalischen Methoden zur Aufklärung dieser Verhältnisse sollen in grösserm Ausmasse unternommen werden.

Die Veränderung der Konstante $C = \frac{lp - lp_0}{lT - lT_0}$ stellt sich rechnerisch etwa so dar:

Sei π der durch Dissociation veränderte Druck, $\pi = p\,(1 + \alpha^1)$, wo α den Dissociationsgrad angibt und $\pi_0 = p_0\,(1 + \alpha)$.

Dann ist nach Taylor $\pi = p\left(1 + \alpha + \frac{\partial \alpha}{\partial T}\,\Delta T\right)$, wenn $T - T_0 = \Delta T$ ist; das Intervall sei klein.

$$l\,\frac{\pi}{\pi_0} = l\,\frac{p}{p_0} + l\,\frac{1 + \alpha + \frac{\partial \alpha}{\partial T}\,\Delta T}{1 + \alpha} = l\,\frac{p}{p_0} + \frac{d l (1 + \alpha)}{\partial T}\,\Delta T$$

und für kleines α:

$$l\,\frac{\pi}{\pi_0} = l\,\frac{p}{p_0} + \frac{\partial \alpha}{\partial T}\,\Delta T = C\,l\,\frac{T}{T_0} + \frac{\partial \alpha}{\partial T}\,\Delta T.$$

Ist das Gleichgewicht der Zersetzung im einfachsten Falle gegeben durch $\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)\,V} = K$, und mit obiger Voraussetzung $\alpha = \sqrt{V \cdot K}$, dann wird:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{1}{2\sqrt{VK}}\;\frac{\partial (VK)}{\partial T} = \frac{\sqrt{VK}}{2} \cdot \frac{\partial l\,VK}{\partial T}$$

$$= \frac{\partial \alpha}{\partial T}\,\Delta T = \frac{\alpha}{2}\left(\frac{\partial l K}{\partial T} + \frac{\partial l V}{\partial T}\right) = \frac{\alpha}{2}\,\frac{q}{R T_0}\,\frac{T - T_0}{T_0} + \frac{\alpha}{2}\,\frac{T - T_0}{T_0};$$

nach ähnlichen Transformationen wie zur Ableitung von (1)[1]) erhält man für die Verdampfung unter gleichzeitiger Zersetzung oder irgendeiner Art von Verschiedenheit der Moleküle in Flüssigkeit und Dampf für den Fall $A_1 \rightleftarrows 2 A_2$:

$$l\,\frac{\pi}{\pi_0} = \left(C + \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{q + R T_0}{R T_0}\right) l\,\frac{T}{T_0} \qquad (3)$$

und analoge Formeln für kompliziertere Reaktionsschemen, ev. auch unter Aufhebung der einschränkenden Bedingung für kleines α und kleines ΔT.

Die Betrachtung der beiden Konstanten gestattet nun Schlüsse über die Beschaffenheit der Moleküle in Flüssigkeit und Dampf.

1. $C' = C'' =$ etwa 10·6; $\alpha = 0$. Der Vorgang stellt den reinen physikalischen Vorgang der Verdampfung dar, es besteht in beiden Phasen nur eine Art von Molekülen, z. B. C_6H_6, SO_2 usw. Die Schwankungen um den Mittelwert bei einigen dieser Körper — erste Gruppe der Tabelle — werden durch Messungsfehler hinreichend erklärt.

2. Im Dampfraum keine wesentliche Reaktion, nur in der Flüssig-

[1]) a. a. O. S. 120.

keit eine bei der Verdampfung auftretende Zerlegung der Moleküle in die des Dampfraumes:

$$C' = \frac{\lambda_0}{RT_0} + \frac{\alpha q}{RT_0} \lesseqgtr 10{\cdot}6$$

$$C'' = \frac{lp - lp_0}{lT - lT_0} = C + \varepsilon \quad \text{(nahe gleich 10·6).}$$

Das Korrektionsglied ε ist sehr klein, z. B. bei Jod, wo erst bei sehr hohen Temperaturen im Dampfraum durch eine Reaktion $J_2 \rightleftarrows 2J$ ε merklich wird.

3. Der allgemeinste Fall ist nun:

$$C' = \frac{\lambda_0}{RT_0} + \alpha \frac{q}{RT_0}$$

$$C'' = C + \frac{\alpha}{2} \frac{q + RT_0}{RT_0}, \text{ z. B. } SO_3,\ H_2O, \text{ etc.}$$

Während nun eine Spaltung $SO_3 = SO_2 + O$ oder $S_{2n} \rightleftarrows 2\ S_n$ leicht akzeptabel ist, fällt eine ähnliche Deutung im Falle des Wassers schwerer; man muss annehmen, dass die Association der Moleküle auch noch teilweise im Dampfraume besteht, und erst hier die Zerlegung weiter geschieht. Die Verdampfung, nach 1. beschrieben, betrifft eine bestimmte Molekülgattung, welche ihrerseits im Gleichgewicht mit einer aus ihr durch Spaltung — möglich auch umgekehrt durch Vereinigung — hervorgehenden Form steht; z. B. stehen mit 1 Mol der direkt nach dem Exponentialgesetz verdampfenden Molekülart k der veränderten im Gleichgewicht, so ist wie oben, wenn die Drucke $p + k.p$ sind:

$$l\frac{\pi}{\pi_0} = l\frac{p}{p_0} + l\,\frac{1 + k + \frac{\partial k}{\partial T}\Delta T}{1 + k},$$

was wiederum zu einer Formel analog (3) führt.

Natürlich können auch Trugschlüsse vorkommen, wenn positive und negative Reaktionswärmen sich aufheben; oder auch wenn isomere und andere ohne Veränderung der Molekülzahl vor sich gehende Umwandlungen eintreten, die dann $C'' = C$ lassen.

Diese Untersuchungen werden sich nützlich erweisen bei Betrachtung der von Lösungen und Gemischen entsendeten Dämpfe, sicher auch bei Beckmannschen Siedepunkts- und daraus berechneten Molekulargewichtsbestimmungen unter anderem als Normaldruck. Bisher haben nur die Leitfähigkeitsbestimmungen gestattet, die Dissociationen gelöster Körper über ein weiteres Temperaturintervall zu verfolgen, während

die Gefrier- und Siedemethode nur zwei einzelne Punkte betraf. Dazu ist die Bestimmung der Dissociation nach der Gleichung:

$$\alpha = \frac{\lambda_0}{\lambda_\infty}$$

von verschiedenen Seiten — besonders Jahn[1]) — verworfen worden. Dahingegen liesse sich aus den Abweichungen von (1) mit Hilfe des Raoultschen Gesetzes mancherlei Einblick in den Ionenzerfall weiter Temperaturfelder erlangen, und das auch bei konzentrierten Lösungen durch Vergleich, da eine und dieselbe Lösung konstanter Konzentration bei verschiedenen Drucken und demgemäss Temperaturen untersucht werden könnte, und der Einfluss der zu starken Konzentrationen allemal der gleiche wäre. Ich behalte mir diese Untersuchungen vor.

Da Gleichung (1) durch eine Voraussetzung $T - T_0$ klein nur höchstens Drucksteigerungen von 1 auf 3 Atmosphären — und entsprechende Druckerniedrigungen — gestattet, empfiehlt sich die Benutzung einer Vergleichsflüssigkeit. Für diese sei $\frac{p}{p_0}$ oder $p - p_0$ mit den entsprechenden $\frac{T}{T_0}$, resp. $(T - T_0)$ ein für allemal festgelegt; dann ist $l\frac{p}{p_0} = Cl\frac{T}{T_0}$, für die fragliche Substanz $l\frac{p}{p_0} = C'l\frac{T'}{T_0'}$

also: $$\frac{p - p_0}{p_0} = C\frac{T - T_0}{T_0} = C'\frac{T' - T'_0}{T'_0} = \ldots$$

und: $$T' = T_0' + \frac{C}{C'}\frac{T_0'}{T_0}\left(T - T_0\right),$$

d. h. eine der Dühringschen gleiche Form oder eine gleichwertige $T' = T_0'\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{C}{C'}}$, wo immer T und T' die gleichen Drucken entsprechenden Siedetemperaturen der Vergleichsflüssigkeit und der zu untersuchenden Substanz sind. Voraussetzung für diese Formeln sind die Gleichheit der Konstanten, d. h. die chemische Ähnlichkeit, welche in $C = C'$ ihren Ausdruck findet, weil nur, wenn $\frac{C}{C'}$ = konstant, die einfache Beziehung gilt: $T' = T_0' + a.(T - T_0)$. Diese Formel gestattet dann die Untersuchungen über jedes noch so weite Gebiet.

Die Gleichung $C = \frac{\lambda_0}{RT_0}$ gestattet auch eine bequeme Transformation des Ausdruckes zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 545ff. (1900).

Siedemethode. Es ist bekanntlich das Molekulargewicht m einer Substanz, von welcher g Gramm in 100 g eines Lösungsmittels vom Siedepunkte T_0, vom Molekulargewichte M und der spezifischen Verdampfungswärme l_0 die Siedepunktserhöhung $T - T_0$ ergeben:

$$m = g\frac{E}{t} = \frac{g.R.T^2}{100\,l_0\,t} = \frac{g\,M}{100\cdot\frac{\lambda_0}{RT}\cdot\frac{t}{T}};$$

man setzt $l_0 . M = \lambda_0$, $\frac{\lambda_0}{RT} = C$, $\frac{M}{100\,C} = K$ und $\frac{t}{T_0} = l\frac{T}{T_0}$ nach einer einfachen Transformation[1]). Nun wird:

$$m = g\frac{K.T_0}{t} \quad \text{oder:} = g\cdot\frac{K}{l\frac{T}{T_0}}$$

mit der universellen Konstante C; die nachstehende Tabelle vergleicht die experimentell gefundene Konstante E (Nernst, Theoret. Chemie 1900, S. 257) mit $\varepsilon = \frac{T.M}{100\,C}$ und $\mathfrak{E} = \frac{T.M}{1060}$ nach der Beziehung der obigen Konstante mit der van't Hoffschen:

	E	ε	$\mathfrak{E}$
Benzol	26·7	26·5	26·0
Aceton	16·7	17·3	18·0
Äthyläther	21·2	21·0	21·5
Schwefelkohlenstoff	23·7	27·7	22·7
Äthyacetat	25·1	27·8	28·3

Die Übereinstimmung reicht zur Entscheidung zwischen zwei Multipla aus; die Benutzung bietet den Vorteil, ohne Kenntnis der spezifischen Verdampfungswärme oder der spezifischen Konstante E mit der Grösse 10·6 auskommen zu können.

Ich publiziere diese theoretischen Erörterungen, die seit einem Jahre fertig vorliegen, um für längere Experimentaluntersuchungen Zeit zu gewinnen.

1) a. a. O. S. 120.

Brünn, Januar 1907.

Erwiderung.

Von

E. Heyn.

In dieser Zeitschr. **58,** 301 (1907) ist ein Aufsatz von Richards und Behr: „Über die elektromotorische Kraft von Eisen usw.“, erschienen.

Dort ist auf S. 340 unten und 341 oben die Bemerkung enthalten: „andere auf diesem Gebiete arbeitende Forscher (z. B. Heyn, Stahl und Eisen **20,** 837 (1900), welcher fand, dass in von über 730° in einer Wasserstoffatmosphäre abgeschrecktem Eisen Wasserstoff enthalten ist) haben meist angenommen, dass die okkludierte Verunreinigung aus dem Gas und nicht aus dem Wasser aufgenommen worden sei, doch beweisen unsere Versuche einwandfrei, dass das Wasser die Quelle für den grössern Teil dieses Wasserstoffes darstellt.“

Hierzu muss ich zunächst bemerken, dass sich meine Untersuchungen auf Eisen, nicht auf Eisenschwamm beziehen. Dass der die Sprödigkeit bedingende Wasserstoff nicht aus dem Abschreckwasser, sondern aus dem Gas stammt, in dem die Proben vor dem Abschrecken geglüht wurden, habe ich in der oben angeführten Arbeit (Stahl und Eisen **20,** 837; 1900) nicht angenommen, sondern eingehend bewiesen. Wenn Eisen (von Eisenschwamm spreche ich nicht, weil ich darüber keine Untersuchungen angestellt habe) in Stickstoff geglüht und dann abgeschreckt wird, so zeigt es die Wasserstoffsprödigkeit nicht. Eine ganze Reihe von Versuchen bewies dies. Daraus geht ohne weiteres hervor, dass das Abschreckwasser nicht die Ursache dieser Erscheinung ist, sondern die Gasatmosphäre, in der geglüht wurde. Wenn, wie Richards und Behr behaupten, tatsächlich das Abschreckwasser Wasserstoff in das Eisen überführte, so würde in der Technik das Abschrecken von Eisen- und Stahlproben überhaupt unausführbar sein, weil man bei jedem Abschreckvorgang Wasserstoff in das Eisen bekäme und so Wasserstoffbrüchigkeit erzeugen würde.

Um noch ein übriges zu tun, habe ich Eisendraht nach dem Glühen in Wasserstoff, nicht in Wasser, sondern in Quecksilber abgeschreckt. Er zeigte dieselbe Wasserstoffsprödigkeit wie die gleich-

behandelten Proben nach Abschrecken in Wasser. Wo kommt in Quecksilber der Wasserstoff her? Ich muss also meine Schlussfolgerungen von früher in vollem Umfange aufrecht erhalten. Die Zweifel von Richards und Behr an ihrer Richtigkeit sind unberechtigt.

Wenn man die Beweisführung von Richards und Behr bezüglich der Aufnahme von Wasserstoff aus dem Abschreckwasser gelten lässt, so durfte in der Zusammenfassung der Ergebnisse auf S. 349 Punkt 9 nicht ohne weiteres auf Eisen verallgemeinert werden, sondern es durfte nur von Eisenschwamm geredet werden, der etwas ganz anderes ist als technisches Eisen.

Aber die Beweisführung ist selbst für den Eisenschwamm zurzeit noch nicht ganz überzeugend. Es ist kein Beleg dafür angegeben, ob der aus dem Gemenge von Ammoniak und Luft beim Überleiten über heisse Kupfergaze erhaltene Stickstoff frei von Ammoniak und Wasserstoff war.

Ferner ist nicht berücksichtigt, dass in dem verwendeten Eisenschwamm bereits vorher Wasserstoff enthalten sein konnte.

Auf S. 313 unten schliessen die Verfasser aus der Gleichheit der Potentiale für nicht gepressten und gepressten Eisenschwamm, dass „durch die Kompression keine dauernde Änderung der freien Energie stattgefunden habe.“ Dieser Schluss ist nicht zwingend. Es ist nicht ausgeschlossen, dass im Eisen bei gewöhnlichen Temperaturen ausser α-Eisen noch ein gewisser Betrag an β-Eisen enthalten ist. Man hätte dann ein Gemenge zweier Phasen im festen Zustand. Es wäre möglich, dass durch den Druck sich nur das Potential der einen, z. B. der edlern Phase ändert. Bei der Potentialmessung würde dies nicht zum Ausdruck kommen, da nur das Potential der weniger edlen Phase gemessen wird.

Bücherschau.

Naturwissenschaft und Weltanschauung. Vortrag, gehalten auf der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Stuttgart von Th. Lipps. 40 S. Heidelberg, C. Winters Universitätsbuchhandlung 1906. Preis 80 Pf.

Man darf es als ein bedeutsames Zeichen der Zeit ansehen, dass die Naturforscherversammlung, nachdem sie vor fast einem Jahrhundert von L. Oken, dem Naturphilosophen, gegründet worden ist, gegenwärtig wieder sich der Naturphilosophie formell zuwendet, indem sie einen Fachphilosophen zu einem Vortrage in einer der allgemeinen Sitzungen eingeladen hat. Zwar sind philosophische und erkenntnistheoretische Fragen vor dieser Versammlung von jeher und besonders häufig seit etwa zehn Jahren behandelt worden, aber immer nur von Naturforschern und philosophischen Dilettanten.

Wie weit es der Fachphilosoph den Naturforschern diesmal zu Danke gemacht hat, entzieht sich der Kenntnis des Berichterstatters. Der vertretene Standpunkt ist der des absoluten Idealismus. Auf die Frage, ob es etwas wie Materie in Wahrheit gebe, heisst es Seite 38: „Auf jene Frage aber wissen wir Menschen nur eine einzige Antwort. Dies will sagen: Es gibt für uns nur ein einziges Erlebbares, womit wir jene Lücke ausfüllen können. Und dies ist das Bewusstsein, das zugleich den eigentlichen Sinn der Worte Kraft, Tätigkeit, Energie usw. ausmacht. Das Bewusstseinswirkliche ist das Unmittelbare, oder ist das erste Wirkliche. Und dies muss nun zugleich als das letzte Wirkliche gedacht werden. Damit ist zugleich die Frage nach der objektiven Wirklichkeit der Materie negativ beantwortet.“ *W. O.*

Analyse des métaux par electrolyse. Métaux industriels, alliages, minerais, produits d'usines. Par A. Hollard et L. Bertiaux. 180 p. Paris, H. Dunod et E. Pinat 1906. Preis fr. 6.—.

Von den Verfassern hat sich der eine als einer der ersten Vorkämpfer der Theorie der elektrolytischen Dissociation bereits ein erhebliches Verdienst um seine Nation erworben. In dem vorliegenden Werke zeigt er sich neben seinem Mitarbeiter als ein erfahrener Praktiker auf dem Gebiete der Elektroanalyse. Wenn auch die ersten, theoretischen Kapitel uns nichts Neues bringen, so findet sich hiervon um so mehr in denen, welche die Technik des Verfahrens behandeln. Anzuerkennen ist, dass die Verfasser nicht darauf bestehen, jede Stufe der Analyse auf elektrolytischem Wege zurückzulegen, sondern gewöhnliche gewichts- und massanalytische Methoden einschalten, wo kein gutes elektrisches Verfahren bekannt ist. Ein sehr reichliches Versuchs- und Belegmaterial für die verschiedenen Verfahren wird am Schlusse mitgeteilt.

Hittorf heisst so, und nicht Hittdorf (S. 29). *W. O.*

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.